

Kernresonanz in den Granaten

$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

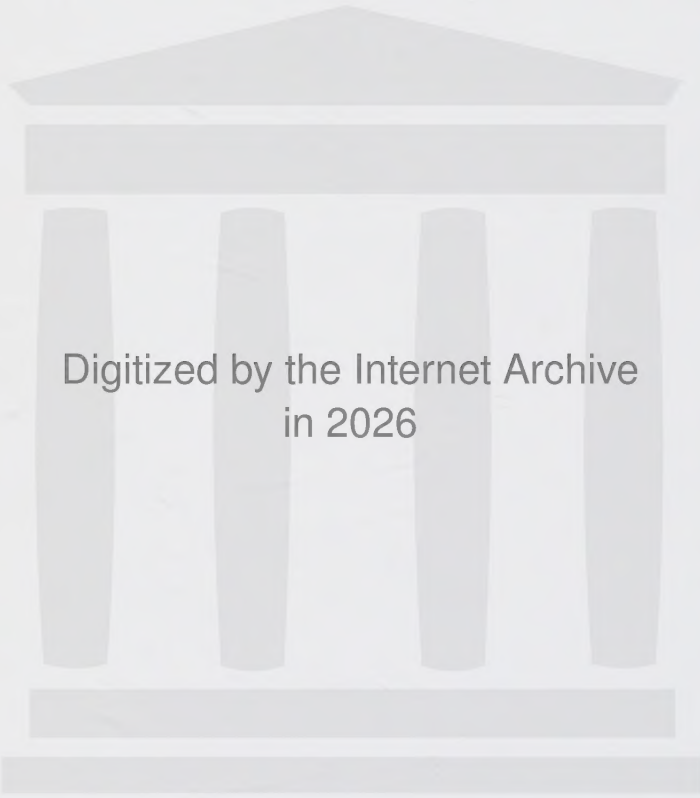
von
EUGENIE ZUBKOVSKY
aus der CSSR

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. D. Brinkmann



Juris Druck + Verlag Zürich
1981

1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Kernresonanz in den Granaten

$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von
EUGENIE ZUBKOVSKY
aus der CSSR

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. D. Brinkmann



Juris Druck + Verlag Zürich
1981



ISBN 3 260 04920 7

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	5
2. Theoretische Grundlagen	
2.1. Granatstruktur	6
2.2. Quadrupoleffekte	10
2.3. Magnetische Effekte	13
3. Experimenteller Teil	
3.1. Messverfahren	21
3.2. Ergebnisse der Messungen	
3.2.1. GdAlG	25
3.2.2. MnAlSiG	32
3.2.3. GdGaG	35
3.2.4. LuAlG	40
4. Diskussion	
4.1. Quadrupoleffekte	
4.1.1. Abhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante von der Gitterkonstante	41
4.1.2. Abhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante von der Temperatur	57
4.2. Einfluss der paramagnetischen Ionen	
4.2.1. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Konstanten k und k_0	61
4.2.2. Mittelwerte der magnetischen Momente der paramagnetischen Ionen	66
4.2.3. Spindichte der polarisierten Elektronen am Kernort	68
Literaturverzeichnis	69

1. EINLEITUNG

Die Granate zeichnen sich aus durch die grosse Manigfaltigkeit der Elemente, aus denen sie zusammengesetzt sind. Sie können sowohl künstlich gezüchtet werden als auch natürlichen Ursprungs sein. Technologisch und wissenschaftlich sind vor allem die Granate wichtig, welche in Verbindung mit Sauerstoff Uebergangsmetalle und seltene Erden enthalten. Zum Beispiel kann $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ mit fast jedem beliebigen dreiwertigen Ion dotiert werden, dessen oft schmale Luminiszenzlinien für Laser Anwendung finden. Viele magnetische Phänomene, wie der Ferrimagnetismus oder die Domänenstruktur, werden bis heute anhand von Granaten studiert. Zu diesen Granaten zählen auch die in dieser Arbeit untersuchten Kristalle: $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (künstlich), $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (künstlich), $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (natürlich) und $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (künstlich).

Magnetische Kernresonanz (NMR) bietet die Möglichkeit, lokale elektrische und magnetische Kristallfelder zu messen. Diese Methode hat sich schon in Al_2O_3 , Feldspäten, Spinellen und anderen zum Aufklären von strukturellen Problemen, zum Studium von Phasenübergängen und von magnetischen Verunreinigungen usw. bewährt / 1/, / 2/, / 3/, / 4/, / 5/. Mit diesem Problemkreis befasst sich auch die vorliegende Arbeit, in der einerseits der Zusammenhang zwischen gemessenen Kristallfeldern und Kristallstruktur untersucht wird und andererseits die paramagnetischen Eigenschaften der Ionen ermittelt werden.

Die gemessenen Kristallfelder werden anhand des Punktionenmodelles und der Molekularfeldtheorie diskutiert, wobei die Betrachtungen auf weitere Granate der gleichen Gruppe ausgedehnt werden. Die lokalen Magnetfelder können durch das klassische Dipolfeld und das Fermi-Kontakt-Feld sehr gut beschrieben werden. Für das Berechnen von elektrischen Feldern ist hingegen das Punktionenmodell - wie schon früher festgestellt wurde (siehe z. B. / 1/ und / 6/) - eine zu grobe Näherung. Die Analyse der Abhängigkeit des elektrischen Feldgradientensors von der Gitterkonstanten erlaubt jedoch Vermutungen über das Vorzeichen der Quadrupolkopplungskonstante.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. Granatstruktur

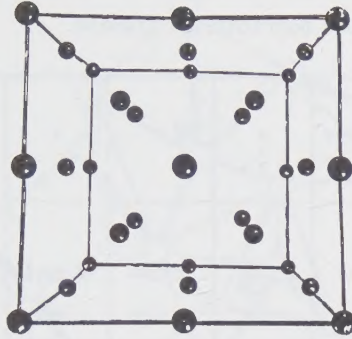
Die Granatstruktur ist kubisch und die Granate selbst gehören zu der Raumgruppe $O_h^{10} - Ia3d$ / 7/. Als allgemeine chemische Formel kann man schreiben $C_3A_2D_3O_{12}$, wobei O das Sauerstoffion ist und A, C, D die Kationen darstellen, die die drei kristallographisch verschiedenen Lagen a, c, d besetzen. Die Sauerstoffanionen befinden sich in h-Lagen. Diese Lagen a, c, d und h sind jede für sich in Tabelle 2-1 beschrieben. Eine Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten, zusammen also 160 Atome.

Die Kationenlagen a, c, d sind spezielle Lagen ohne Freiheitsgrade. Ihre Koordinaten sind deshalb bezüglich der Elementarzelle nicht variabel und sind für alle Granate gleich / 8/. Die Kationen in einer kristallographischen Lage bilden ein kubisches Untergitter (z.B. Fig. 2-1). Die drei Untergitter aus den Kationen in den a, c, d-Lagen ergeben zusammen das Kationengerüst der Elementarzelle.

Die Sauerstoffionen liegen in den Ecken der verzerrten Polyeder, die sie um jede Kationenlage bilden. Der Granat kann als ein Netzwerk von deformierten Oktaedern, Dodekaedern und Tetraedern angesehen werden (Fig. 2-2). Die Sauerstoffkoordinaten sind allgemeine Koordinaten; sie sind durch die Positionsparameter x, y, z im Sinne der "International Tables for X-Ray Crystallography" / 8/ bestimmt.

Die einzelnen Granate unterscheiden sich voneinander durch die Sauerstoffkoordinaten und die Gitterkonstante, welche von den granatbildenden Elementen abhängig sind.

Die relevanten Strukturdaten der in dieser Arbeit interessierenden Granate sind in Tabelle 2-2 zusammengestellt.



Figur 2-1: Das Kationen-Untergitter der a-Lagen in einer Elementarzelle
(Modell, nach / 7/)

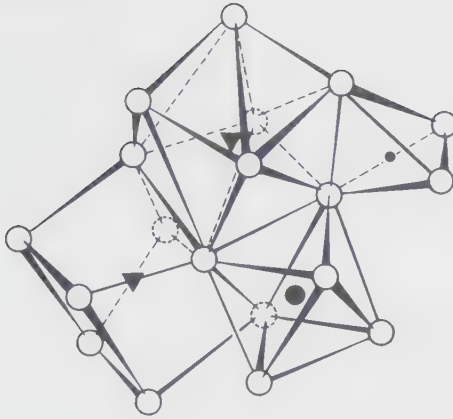
Tabelle 2-1: Die Eigenschaften der kristallographischen Lagen in Granaten

Lage	a	c	d	h
Anzahl der Lagen pro Elementarzelle	16	24	24	96
Punktsymmetrie	$\bar{3}$	222	$\bar{4}$	1
Koordinationszahl *	6	8	4	
Koordinationspolyeder um die Lage	Oktaeder	Dodekaeder	Tetraeder	

* Anzahl der nächsten Sauerstoffnachbarn

Tabelle 2-2: Die Gitterkonstanten a und die Sauerstoffpositionsparameter x, y, z der betrachteten Granate

Granat	Bezeichnung im Text	a 0 (Å)	x	y	z	Referenz
AlSi-Granate						
$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	MgAlSiG	11.495	0.03285	0.05015	0.65335	/ 9/
$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	FeAlSiG	11.531	0.03427	0.04860	0.65332	/ 9/
$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	MnAlSiG	11.621	0.03510	0.04766	0.65261	/ 9/
$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	CaAlSiG	11.850	0.03808	0.04493	0.65140	/ 9/
Al - Granate						
$Lu_3Al_2Al_3O_{12}$	LuAlG	11.912	0.0294	0.0537	0.6509	/10/
$Yb_3Al_2Al_3O_{12}$	YbAlG	11.929	0.0296	0.0529	0.6504	/10/
$Tm_3Al_2Al_3O_{12}$	TmAlG	11.9566	0.0302	0.0513	0.6506	/11/
$Er_3Al_2Al_3O_{12}$	ErAlG	11.981				/12/
$Y_3Al_2Al_3O_{12}$	YAlG	12.000	0.0306	0.0512	0.6500	/10/
$Dy_3Al_2Al_3O_{12}$	DyAlG	12.042				/13/
$Tb_3Al_2Al_3O_{12}$	TbAlG	12.074				/13/
$Gd_3Al_2Al_3O_{12}$	GdAlG	12.111	0.0311	0.0509	0.6490	/10/
Ga - Granate						
$Lu_3Ga_2Ga_3O_{12}$	LuGaG	12.188	0.0252	0.0570	0.6506	/10/
$Yb_3Ga_2Ga_3O_{12}$	YbGaG	12.204	0.0259	0.0563	0.6519	/10/
$Er_3Ga_2Ga_3O_{12}$	ErGaG	12.254	0.0266	0.0567	0.6511	/14/
$Y_3Ga_2Ga_3O_{12}$	YGaG	12.280	0.0272	0.0558	0.6501	/10/
$Gd_3Ga_2Ga_3O_{12}$	GdGaG	12.377	0.0284	0.0549	0.6497	/14/
$Eu_3Ga_2Ga_3O_{12}$	EuGaG	12.402				/15/
$Sm_3Ga_2Ga_3O_{12}$	SmGaG	12.433	0.0295	0.0537	0.6488	/14/



Figur 2-2: Die verschiedenen Polyeder der Granatstruktur (Modell, nach / 9/)

● *a-Lage*, ▼ *c-Lage*, • *d-Lage*, ○ *h-Lage*

2.2. Quadrupoleffekte

Die in dieser Arbeit besprochenen Resonanzen rühren her von Kernen, die auf Lagen mit axialer Symmetrie sitzen, nämlich auf a- und d-Lagen. In solchen Lagen ist eine Hauptachse des elektrischen Feldgradiententensors (EFGT) parallel zur Symmetrieachse (z-Achse), und der Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ verschwindet. Der EFGT hat in diesem Falle die einfache Form:

$$V_{ik} = V_{zz} \cdot \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (2-1)$$

Die Wechselwirkung (WW) der mittels NMR untersuchten Kerne (vgl. Tab. 3-1) mit dem elektromagnetischen Feld am Kernort lässt sich mit einem Hamiltonoperator beschreiben, der im Hauptachsensystem des EFGT folgende Form hat /16/:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_Z = \\ &= \frac{e Q V_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1)] - \gamma \hbar \vec{H}_{lok} \cdot \vec{I} . \end{aligned} \quad (2-2)$$

Hier bedeutet:

- $\mathcal{H}_Q$ - Hamiltonoperator der WW des Kernquadrupolmomentes mit dem elektrostatischen Kristallfeld,
- $\mathcal{H}_Z$ - Hamiltonoperator der Zeeman-WW des Kernes mit dem Magnetfeld am Kernort,
- $\gamma \hbar \vec{I}$ - magnetisches Moment des Kernes,
- eQ - elektrisches Quadrupolmoment des Kernes,
- V_{zz} - Komponente des EFGT im Hauptachsensystem,
- $\vec{H}_{lok}$ - lokales Magnetfeld am Kernort.

Die Quadrupolkopplungskonstante C ,

$$C = \frac{e Q V_{zz}}{h}, \quad (2-3)$$

ist ein Mass für die WW zwischen dem Quadrupolmoment des Kernes und dem EFGT am Kernort.

Der Hamiltonoperator der Quadrupol-WW enthält I_z nur quadratisch. Zudem ist in den hier betrachteten Fällen die Aufspaltung der Kernniveaus klein verglichen mit der thermischen Energie $k_B T$. Deshalb können die beobachteten Resonanzen nicht eindeutig den verschiedenen Uebergängen zugeordnet werden. Aus den hier beschriebenen Experimenten kann daher nur der Betrag der Quadrupolkopplungskonstante (QK) bestimmt werden.

In der Hochfeldnäherung ($\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_Z$) können die Uebergangsfrequenzen mit Störungsrechnung berechnet werden. In dieser Arbeit wurden NMR-Messungen bei konstantem Hochfrequenzfeld und variablem Magnetfeld durchgeführt. Die lokalen Felder, bei denen Resonanzen auftreten, sind - in zweiter Ordnung - die folgenden /16/:

^{27}Al , Kernspin $I = 5/2$

Zentrallinie, Uebergänge: $I_z = \pm 1/2 \leftrightarrow I_z = \mp 1/2$

$$H_{\text{lok}} = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma_{\text{Al}}} + \frac{(\Delta H)^2}{2H_{\text{lok}}} (1 - \mu^2) (9\mu^2 - 1) \quad (2-4)$$

innere Satellitenlinien, Uebergänge: $I_z = \pm 3/2 \leftrightarrow I_z = \pm 1/2$

$$H_{\text{lok}} = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma_{\text{Al}}} \pm \frac{\Delta H}{2} (3\mu^2 - 1) + \frac{(\Delta H)^2}{16H_{\text{lok}}} (1 - \mu^2) (21\mu^2 - 5) \quad (2-5)$$

äussere Satellitenlinien, Uebergänge: $I_z = \pm 5/2 \leftrightarrow I_z = \pm 3/2$

$$H_{10k} = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma_{Al}} \pm \Delta H (3\mu^2 - 1) + \frac{(\Delta H)^2}{4H_{10k}} (1 - \mu^2)(-33\mu^2 + 1) \quad (2-6)$$

^{69}Ga , ^{71}Ga , Kernspin $I = 3/2$

Zentrallinie, Uebergänge: $I_z = \pm 1/2 \leftrightarrow I_z = \mp 1/2$

$$H_{10k} = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma_{Ga}} + \frac{3}{16} \frac{(\Delta H)^2}{H_{10k}} (1 - \mu^2)(9\mu^2 - 1) \quad (2-7)$$

^{29}Si , Kernspin $I = 1/2$

$$H_{10k} = \frac{2\pi\nu_0}{\gamma_{Si}}, \quad (2-8)$$

wobei

H_{10k} - das lokale Magnetfeld am Kernort; H_{10k} definiert die z -Richtung (weiteres über H_{10k} in Abschnitt 2.3.2),

ν_0 - Frequenz des Wechselfeldes,

ϑ - Winkel zwischen dem lokalen Feld H_{10k} und der axialen Richtung z des EFGT,

$$\mu = \cos \vartheta,$$

$$\Delta H = \frac{3\pi}{\gamma} \frac{1}{I(2I - 1)} \cdot C.$$

Ist die Quadrupol-WW-Energie vergleichbar mit der Zeeman-Energie ($\mathcal{H}_Q \sim \mathcal{H}_Z$), muss die Energiematrix des totalen Hamiltonoperators mittels Computers diagonalisiert werden / 4/.

2.3. Magnetische Effekte

2.3.1. Magnetisches Moment der paramagnetischen Ionen im Rahmen der Molekularfeldtheorie

Die interessierenden Granate enthalten Gd^{3+} , Mn^{2+} oder Fe^{2+} . Diese Granate sind bei sehr tiefen Temperaturen antiferromagnetisch, oberhalb der Neel-Temperatur (wenige K, vgl. Tabelle 4-7) sind sie paramagnetisch.

Die 4f-Elektronen des Gd^{3+} liegen tief im Innern der Elektronenhülle unter der abgeschlossenen $5s^2 5p^6$ Schale, die das elektrische Kristallfeld abschirmt /17/. Die Spin-Bahnkopplung bleibt also erhalten und man spricht von lokalisierten Momenten. Der Grundzustand ist $^8S_{7/2}$, folglich ist kein Orbital-Moment vorhanden und das ganze magnetische Moment wird durch das Spinnmoment bestimmt. Das magnetische Dipolmoment beträgt deshalb

$$m(\text{Gd}^{3+}) = \mu_B p(\text{Gd}^{3+}) = \mu_B g \sqrt{S(S+1)},$$

wobei

- μ_B - das Bohrsche Magneton,
- $g = 2$ - der Lande-Aufspaltungsfaktor,
- $S = 7/2$ - die Spin-Quantenzahl und
- p - die effektive Anzahl Bohrsche Magnetonen pro Ion.

Als freies Ion hat Mn^{2+} den Spin-Bahn Term $^6S_{5/2}$ (Elektronenkonfiguration $3d^5$) /17/. Die 3d-Elektronen befinden sich unter dem unmittelbaren Einfluss des Kristallfeldes, so dass die Spin-Bahn-Kopplung in den meisten Fällen vernachlässigbar ist. Der Bahnmagnetismus ist also gelöscht und in der ersten Näherung stellt sich das Spinnmoment frei zu dem angelegten Magnetfeld ein, d. h. auch für Mn^{2+} gilt

$$m(\text{Mn}^{2+}) = \mu_B p(\text{Mn}^{2+}) = \mu_B g \sqrt{S(S+1)},$$

wobei hier $S = 5/2$.

Als freies Ion hat Fe^{2+} den Spin-Bahn Term 5D_4 (Elektronenkonfiguration $3d^6$) und ein magnetisches Moment

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \mu_B p(\text{Fe}^{2+}) = \mu_B g \sqrt{J(J+1)},$$

wobei jetzt $g = 1.5$ /17/ und

$J = 4$ - die Quantenzahl des totalen Drehimpulses.

Ist - unter dem Einfluss des Kristallfeldes - der Bahndrehimpuls gelöscht, so wird wie oben

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \mu_B p(\text{Fe}^{2+}) = \mu_B g \sqrt{S(S+1)}, \text{ mit } g = 2 \text{ und } S = 2.$$

Man kann aber nicht voraussagen, ob der Bahn-Drehimpuls der Fe^{2+} -Ionen gelöscht ist oder nicht. In den verschiedenen Kristallen wurden schon beide Extrem-Fälle beobachtet / 4/.

Die Wechselwirkung der magnetischen Momente mit dem äusseren Magnetfeld $\vec{H}_0$ und die Austausch-Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander wird mit folgendem Hamiltonoperator beschrieben

$$\mathcal{H} = -\mu_B g H_0 \sum_j \vec{S}_j - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} J_{i,j} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j,$$

wobei

$\sum_{i,j}$ - Summation über die paramagnetischen Ionen,

$\hat{\vec{S}}_i$ - Drehimpulsoperator des i -ten Ions (in den hier betrachteten Fällen ist es sein Spinoperator),

$J_{i,j}$ - Austauschkonstante.

In der Molekularfeldnäherung wird das Problem des Systems der wechselwirkenden Momente (Spins) auf ein System der freien magnetischen Momente in einem effektiven Magnetfeld zurückgeführt, indem man das Konzept des molekularen Magnetfeldes $\vec{H}_{mol}$ einführt. Die Wechselwirkung eines magnetischen Momentes mit anderen Momenten wird durch die Wechselwirkung mit dem inneren Molekularfeld $\vec{H}_{mol}$ ersetzt [18/:

$$\mathcal{H} = - \sum_j \vec{H}_{eff} \cdot \vec{m}_j ,$$

wobei

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_0 + \frac{1}{\mu_B g} \sum_j J_{i,j} \langle \hat{S}_j \rangle = \vec{H}_0 + \vec{H}_{mol} .$$

Das mittlere magnetische Moment eines paramagnetischen Ions $\langle m \rangle$ im Magnetfeld $\vec{H}_{eff}$ kann man aus der totalen Magnetisierung $\langle M \rangle$ bei der Temperatur T ausrechnen

$$\langle m \rangle = \frac{\langle M \rangle}{N} = \mu_B g S B_S \left(\frac{\mu_B g S H_{eff}}{k_B T} \right) , \quad (2-9)$$

wobei

N - Anzahl der magnetischen Momente pro Volumeneinheit,
 $B_S(x)$ - Brillouin-Funktion.

Dabei wurde angenommen, dass der Bahndrehimpuls gelöscht ist.

Ist die Bedingung der Hochtemperaturnäherung erfüllt,

$$\mu_B g S H_{eff} \ll k_B T ,$$

kann die Brillouin-Funktion entwickelt werden und man erhält das Curie-Weiss-Gesetz

$$\langle m \rangle = \frac{\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3 k_B} \cdot \frac{1}{T + \Theta} \cdot H_0, \quad (2-10)$$

wobei Θ die paramagnetische Neel-Temperatur ist.

2.3.2. Das lokale Magnetfeld

Der paramagnetische Kristall befinde sich in einem äusseren, statischen Magnetfeld $\vec{H}_0$. Im Koordinatenursprung liege der zu untersuchende NMR-Kern. Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}_Z$ beschreibt dann die Wechselwirkung des magnetischen Momentes des Kernes mit dem angelegten Feld, die Dipol-WW mit den magnetischen Momenten der paramagnetischen Ionen und - wenn die Spindichte der polarisierten Elektronen am Kernort von Null verschieden ist - noch den Fermi-Kontakt-Term /16/.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z &= \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_{\text{dip}} + \mathcal{H}_F = \\ &= - \vec{\mu} \vec{H}_0 + \vec{\mu} \cdot \sum_j \left[\frac{3 \vec{r}_j (\vec{m}_j \cdot \vec{r}_j)}{r_j^5} - \frac{\vec{m}_j}{r_j^3} \right] + \frac{8\pi}{3} g \mu_B \sum_j \vec{\mu} \hat{S}_j \delta(\vec{r}_j), \end{aligned}$$

wobei

$\vec{\mu}$ - magnetisches Moment des Kernes,

$\vec{m}_j$ - magnetisches Moment des j-ten Ions,

$\vec{r}_j = (x_{1j}, x_{2j}, x_{3j})$ - Abstand der beiden magnetischen Momente $\vec{m}_j$ und $\vec{\mu}$,

$\hat{S}_j$ - Operator des totalen Elektronenspins des j-ten magnetischen Ions,

j - Summation über die paramagnetischen Ionen des ganzen Kristalls.

Wählt man die Probe kugelförmig, so kann die Summe über einen

endlichen Kristall durch eine solche über einen unendlich ausgedehnten Kristall ersetzt werden, weil sich in diesem Falle Entmagnetisierungsfeld und Lorentzfild gegenseitig kompensieren.

Das lokale Magnetfeld $\vec{H}_{\text{lok}}$ in der kristallographischen a- oder d-Lage, wo sich der untersuchte Kern - Al, Ga oder Si - befindet, besteht also aus dem angelegten Feld $\vec{H}_0$ und dem inneren Magnetfeld, das die paramagnetischen Ionen bewirken: dem Dipolfeld $\vec{H}_{\text{dip}}$ und möglicherweise dem Fermi-Feld $\vec{H}_F$.

$$\vec{H}_{\text{lok}} = \vec{H}_0 + \vec{H}_{\text{dip}} + \vec{H}_F.$$

Falls die Lebensdauer der Zustände der paramagnetischen Ionen kürzer ist als die reziproke NMR-Linienbreite, dann ist mit NMR nur ein zeitlich gemitteltes, lokales Magnetfeld an dem Kernort feststellbar - mit anderen Worten: die Kerne "spüren" nur ein mittleres magnetisches Moment $\langle \vec{m} \rangle$ /16/.

Das Dipolfeld wird durch die paramagnetischen Ionen des Kristalles erzeugt

$$\vec{H}_{\text{dip}} = \sum_j \left[\frac{3 \vec{r}_j (\vec{r}_j \cdot \langle \vec{m} \rangle)}{r_j^5} - \frac{\langle \vec{m} \rangle}{r_j^3} \right], \quad (2-11)$$

oder ausgeschrieben für die i-te Komponente

$$H_{\text{dip } i} = \sum_j \sum_{l=1}^3 \frac{3x_{ij}x_{lj} - \delta_{il}r_j^2}{r_j^5} \cdot \langle m_l \rangle = \sum_j \sum_{l=1}^3 \{r_{ij}^j\} \cdot \langle m_l \rangle,$$

wobei $\langle \vec{m} \rangle = (\langle m_1 \rangle, \langle m_2 \rangle, \langle m_3 \rangle)$ - das mittlere Moment der magnetischen Ionen ist.

Der Tensor $\{r_{j\ell}^j\}$ transformiert gleich wie der EFGT und deshalb gelten für ihn alle Symmetrieüberlegungen, die für den EFGT gemacht wurden. $\{r_{j\ell}^j\}$ ist ein axialer Tensor mit Spur = 0 und seine Hauptachse fällt mit der kristallographischen Symmetrieachse zusammen. Auf Hauptachsen x, y, z transformiert, kann der Ausdruck für das Dipolfeld wie folgt geschrieben werden:

$$\vec{H}_{\text{dip}} = \frac{A_c}{a^3} \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle m_x \rangle \\ \langle m_y \rangle \\ \langle m_z \rangle \end{pmatrix}, \quad (2-12)$$

wobei

$\langle m_x \rangle, \langle m_y \rangle, \langle m_z \rangle$ - die Komponenten des mittleren magnetischen Momentes im Hauptachsensystem,

a - Gitterkonstante,

$$\frac{A_c}{a^3} = \sum_j \frac{3 z_j^2 - r_j^2}{r_j^5} = \sum_{jc} \frac{3 \cos^2 \psi_{jc} - 1}{r_{jc}^3}, \quad (2-13)$$

ψ_{jc} - Winkel zwischen $\vec{r}_{jc}$ und der z -Achse.

Der Index c in Gl. (2-13) bedeutet, dass sich die Summe über die magnetischen Ionen, die ja in den hier besprochenen Granaten die c -Lagen besetzen, erstreckt. A_c ist die gleiche Untersumme, wie man sie beim Berechnen des EFGT im Rahmen eines Punktionenmodelles benützt (Kapitel 4.1.1).

Wegen der nichtverschwindenden Spindichte der polarisierten Elektronen am Ort des mit NMR untersuchten Kernes ist noch das Magnetfeld $\vec{H}_F$ vorhanden, das vom Fermi-Kontakt-Term herkommt

$$\vec{H}_F = \frac{8\pi}{3} 2 \mu_B \langle \vec{S} \rangle |\Psi(0)|^2 = \frac{8\pi}{3} D 2 \mu_B \langle \vec{S} \rangle,$$

$|\Psi(0)|^2 \equiv D$ - Mittelwert der Elektronendichte am Kernort.

Das Fermi-Feld ist isotrop und lässt sich ausdrücken

$$\vec{H}_F = \frac{8\pi}{3} D^2 \mu_B \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle S_1 \rangle \\ \langle S_2 \rangle \\ \langle S_3 \rangle \end{pmatrix} . \quad (2-14)$$

Das mittlere magnetische Moment $\langle \vec{m} \rangle$ kann nach der Gl. (2-9) berechnet werden. Falls $\mu_B g S H_{\text{eff}} \ll k_B T$, ist $\langle \vec{m} \rangle$ durch die Gl. (2-10) gegeben und das lokale Magnetfeld an der Kernstelle - in der a- und d-Lage - kann geschrieben werden

$$\vec{H}_{\text{lok}} = \vec{H}_O + \vec{H}_{\text{dip}} + \vec{H}_F ,$$

$$\begin{aligned} H_{\text{lok}} \begin{pmatrix} l' \\ m' \\ n' \end{pmatrix} &= \\ &= H_O \begin{pmatrix} 1 \\ m \\ n \end{pmatrix} + H_O \begin{pmatrix} -\frac{k}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{k}{2} & 0 \\ 0 & 0 & k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ m \\ n \end{pmatrix} + H_O \begin{pmatrix} k_O & 0 & 0 \\ 0 & k_O & 0 \\ 0 & 0 & k_O \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ m \\ n \end{pmatrix} = \\ &= H_O \begin{pmatrix} 1 - \frac{k}{2} + k_O & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{k}{2} + k_O & 0 \\ 0 & 0 & 1 + k + k_O \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ m \\ n \end{pmatrix} , \end{aligned}$$

wobei l, m, n und l', m', n' die Richtungskosinus von $\vec{H}_O$ bzw. von $\vec{H}_{\text{lok}}$ im Kristallsystem mit der z-Achse parallel zur Axialrichtung sind.

Die magnetischen Konstanten k und k_0 geben die anisotrope bzw. die isotrope Verschiebung der NMR-Resonanzlinien an.

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{A_c}{a^3} \cdot \frac{|\langle \vec{m} \rangle|}{H_0} = \frac{A_c}{a^3} \cdot \frac{\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3 k_B} \cdot \frac{1}{T + \Theta} = \\
 &= \frac{A_c}{a^3} \cdot \frac{\mu_B^2 p^2}{3 k_B} \cdot \frac{1}{T + \Theta} \quad , \quad (2-15)
 \end{aligned}$$

$$k_0 = \frac{8\pi}{3} D \frac{|\langle \vec{m} \rangle|}{H_0} = \frac{8\pi}{3} D \frac{\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3 k_B} \cdot \frac{1}{T + \Theta} \quad . \quad (2-16)$$

Bezeichnet man mit δ und mit ϑ die Winkel zwischen $\vec{H}_0$ bzw. zwischen $\vec{H}_{10k}$ und der Symmetrieachse, dann ist $\vec{H}_{10k}$ gegeben durch

$$H_{10k}^2 = H_0^2 \left[\left(1 - \frac{k}{2} + k_0\right)^2 \sin^2 \delta + (1 + k + k_0)^2 \cos^2 \delta \right] \quad (2-17)$$

und

$$\cos \vartheta = \frac{H_0}{H_{10k}} (1 + k + k_0) \cos \delta \quad .$$

Für kleine magnetische Verschiebungen

$$\Delta H = |\vec{H}_{10k} - \vec{H}_0| \ll H_0$$

ist $\vec{H}_{10k}$ annähernd parallel zum angelegten Feld $\vec{H}_0$ und

$$H_{10k} \approx H_0 \left[1 + \frac{k}{2} (3 \cos^2 \delta - 1) + k_0 \right] \quad . \quad (2-18)$$

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Messverfahren

Die Messungen wurden an konventionellen Kernresonanzspektrometern des Blochschen Typs mit gekreuzten Spulen durchgeführt, wobei die Frequenz ν_0 des eingestrahlten Wechselfeldes konstant gehalten wurde. Das angelegte Magnetfeld H_0 wurde variiert und mit Hilfe eines zusätzlichen Protonen-Kernresonanzsignals gemessen. Die Eigenschaften der für die Kristallfeldmessungen benützten Kerne sind in Tabelle 3-1 zusammengestellt.

Zur Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstante C und der magnetischen Konstanten k und k_0 wurde im wesentlichen die Methode von Volkoff /20/ angewendet: Es wird die Winkelabhängigkeit der Kernresonanzsignale als Funktion des Drehwinkels um eine zum Magnetfeld senkrechte Achse gemessen. Diese Winkelabhängigkeit enthält am meisten Informationen, wenn als Drehachse die $[101]$ -Richtung gewählt wird.

LuAlG ist ein diamagnetischer, GdAlG , GdGaG und MnAlSiG sind paramagnetische Granate. Um den Einfluss der Messprobeform auf die lokalen Magnetfelder im Falle der paramagnetischen Granate zu eliminieren, wurden nur kugelförmige Proben benützt (vgl. Fig. 3-2a mit 3-2b). Die spezifischen Eigenschaften der Granatproben sind in der Tabelle 3-2 zusammengefasst. Die kugelförmigen Proben wurden röntgenographisch mit der Laue-Rückstrahlmethode orientiert. Der Orientierungsfehler beträgt höchstens $\Delta\delta = \pm 3^\circ$ und entsteht bei der Übertragung der orientierten Probe in den NMR-Kopf.

Aus den gemessenen Winkelabhängigkeiten der Resonanzsignale wurden die Konstanten C , k und k_0 wie folgt bestimmt: Für ausgezeichnete Kristallorientierungen ($\cos^2\theta = 0, 1, 1/3$, usw.) vereinfachen sich die Gleichungen (2-4) bis (2-8), (2-17) und (2-18), so dass die drei Konstanten auf relativ einfache Weise berechnet werden können. Die so bestimmten Näherungswerte

wurden sodann in diesen Gleichungen eingesetzt, um die Resonanzfelder H_0 als Funktion der Kristallorientierung zu berechnen. Mit Ausnahme von GdGaG, d-Lage, stimmten die so berechneten H_0 mit den gemessenen innerhalb der Messgenauigkeit überein. Für GdGaG (d-Lage) - die Quadrupolkopplungskonstante von 12.7 MHz ist zu gross für die Störungsrechnung - musste die Winkelabhängigkeit der Resonanzfelder durch direktes Diagonalisieren der Energiematrix angepasst werden.

Die Proben wurden bei Zimmertemperatur, im Stickstoffgas bei 128 K, im Stickstoffbad bei 77 K und im Heliumbad bei 4.2 K untersucht.

Tabelle 3-1: Die NMR-Eigenschaften der benützten Kerne /19/

Kern	Spin I	elektrisches Quadrupolmoment Q ($e \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$)	Resonanzfrequenz ν_0 bei 10 kGauss (MHz)	natürliche Häufigkeit (%)	relative Empfindlichkeit bei $\nu_0 = \text{konst.}$ (%)
^{27}Al	$\frac{5}{2}$	0.149	11.094	100.	3.04
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	-	8.458	4.70	0.199
^{69}Ga	$\frac{3}{2}$	0.178	10.219	60.2	1.200
^{71}Ga	$\frac{3}{2}$	0.112	12.984	39.8	1.525

Tabelle 3-2: Die Granat-Messproben

Granat	Herkunft	Form	Radius oder Grösse	Farbe
$Gd_3Al_2Al_3O_{12}$	künstlich	Kugel	$r = 4.0 \pm 0.2 \text{ mm}$	durchsichtig, gelb
$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	natürlich [*]	Kugel	$r = 4.0 \pm 0.4 \text{ mm}$	hellbraun
$Gd_3Ga_2Ga_3O_{12}$	künstlich ^{**}	Kugel, kubisch an- geschliffen	$r = 7.0 \pm 0.3 \text{ mm}$	durchsichtig, weisslich getönt
$Lu_3Al_2Al_3O_{12}$	künstlich ⁺	Plättchen mit abge- schnittenen Ecken	$2 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$	durchsichtig, gelb

^{*} Von Herrn Dr. Ghose uns freundlicherweise überlassen.

Dieser natürliche Granat wurde mit der Elektronen-Mikrosonde untersucht;
dies ergab folgende Zusammensetzung: $(Mn_{2.53}^{Fe_{0.40}})Al_{2.04}Si_3O_{12}$ /21/.

^{**} Durch Litton AG hergestellt /22/.

⁺ Von Prof. Elschner an der Technischen Hochschule Darmstadt für die NMR-
Untersuchungen zur Verfügung gestellt (vgl. /23/).

3.2. Ergebnisse der Messungen

3.2.1. GdAlG

Die Untersuchung der Winkelabhängigkeit der ^{27}Al -Resonanzlinien bei verschiedenen Temperaturen ergab folgende Resultate:

a - Lage

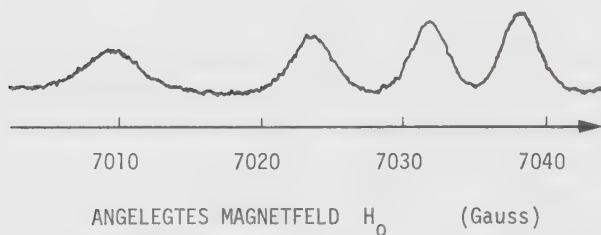
- Im Temperaturbereich zwischen 300 K und 4.2 K wurde keine Quadrupolaufspaltung beobachtet. Die Linienbreite betrug maximal 5 Gauss, was einer oberen Grenze von 0.01 MHz für die QK entspricht (vgl. Fig. 3-1).
- Die isotrope und anisotrope Verschiebung der ^{27}Al -Resonanzlinien gegenüber der unverschobenen Resonanz $H_{00} = 2\pi\nu_0/\gamma_{\text{Al}}$ ist nur magnetischen Ursprungs. Die Figuren 3-2a und 3-3 zeigen typische Winkelabhängigkeiten der Resonanzlinien.
- Die isotropen und anisotropen Anteile der magnetischen Verschiebung sind von der Temperatur abhängig (vgl. Fig. 3-2a mit 3-3), d. h. die magnetischen Konstanten k , k_0 wachsen mit abnehmender Temperatur (Tab. 3-3, Fig. 4-4a).
- Der Einfluss der Probenform ist aus dem Vergleich der Figur 3-2a mit 3-2b ersichtlich. Die Winkelabhängigkeit der Al-Resonanzlinien wurde mit dem gleichen Kristall aufgenommen: zuerst mit einer Probe, deren Form stark von einer Kugel abwich, dann mit der zu einer Kugel geschliffenen Probe.

d - Lage

- Die ^{27}Al -Resonanzlinien weisen sowohl Quadrupolaufspaltungen als auch magnetische Verschiebungen auf. Figuren 3-4a,b zeigen die Winkelabhängigkeit der Resonanzen. Bei $T = 300\text{ K}$ sind die Zentrallinien nicht auflösbar, da sie von den starken Signalen der a-Lage verdeckt sind.

Mit abnehmender Temperatur steigt der Anteil der magnetischen Verschiebungen, was sich in der Veränderung des Kurvenverlaufes äussert.

- Die Quadrupolkopplungskonstante ist nur schwach temperaturabhängig (Tab. 3-3, Fig. 4-3). Zwischen 300 K und 4.2 K vermindert sie sich um 1.1 % ihres Wertes bei 300 K.
- Wie in der a-Lage sind auch in der d-Lage die magnetischen Konstanten k , k_0 von der Temperatur abhängig (vgl. Tab. 3-3, Fig. 4-4b).
- Die magnetischen Konstanten k in der a-Lage und in der d-Lage sind innerhalb der Messgenauigkeit gleich gross (Tab. 3-3).



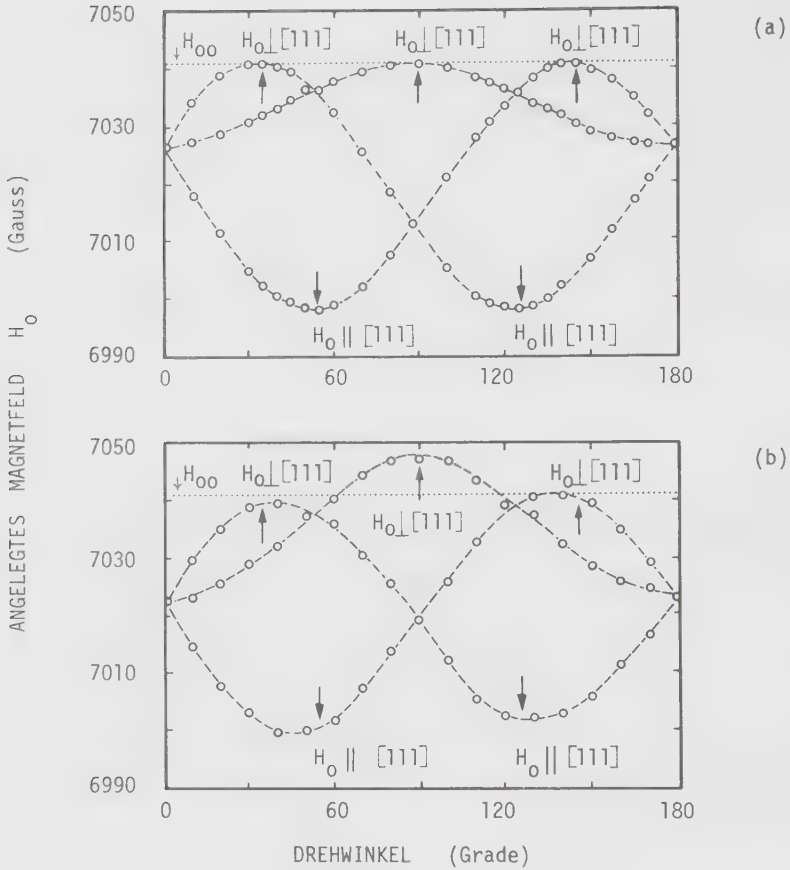
Figur 3-1: Kernresonanzspektren von ^{27}Al in den a-Lagen im GdAlG

$T = 300 \text{ K}$, $\nu_0 = 7.8100 \text{ MHz}$, abgeleitete Dispersionssignale,
kugelförmige Probe, beliebige Orientierung

Die vier Resonanzlinien entsprechen den vier a-Lagen.

Tabelle 3-3: Die Quadrupolkopplungskonstante C und die magnetischen Konstanten k , k_0 im GdAlG

Kern	Lage	T (K)	C (MHz)	k (10^{-3})	k_0 (10^{-3})
^{27}Al	a	300	0.00 ± 0.01	4.0 ± 0.4	2.0 ± 0.2
		128	0.00 ± 0.01	9.6 ± 0.1	4.8 ± 0.1
		77	0.00 ± 0.01	15.6 ± 0.4	7.4 ± 0.3
		4.2	0.00 ± 0.01	154 ± 3	85 ± 2
^{27}Al	d	300	5.54 ± 0.03	4.5 ± 0.4	1.0 ± 0.2
		128	5.52 ± 0.03	9.9 ± 0.3	2.0 ± 0.2
		77	5.50 ± 0.03	15.5 ± 0.4	2.9 ± 0.3
		4.2	5.48 ± 0.03	164 ± 4	27.1 ± 0.3



Figur 3-2: Einfluss der Probenform auf die Winkelabhängigkeit der NMR-Resonanzlinien von ^{27}Al (GdAlG, a-Lage)

(a) kugelförmige Probe, (b) nicht kugelförmige Probe

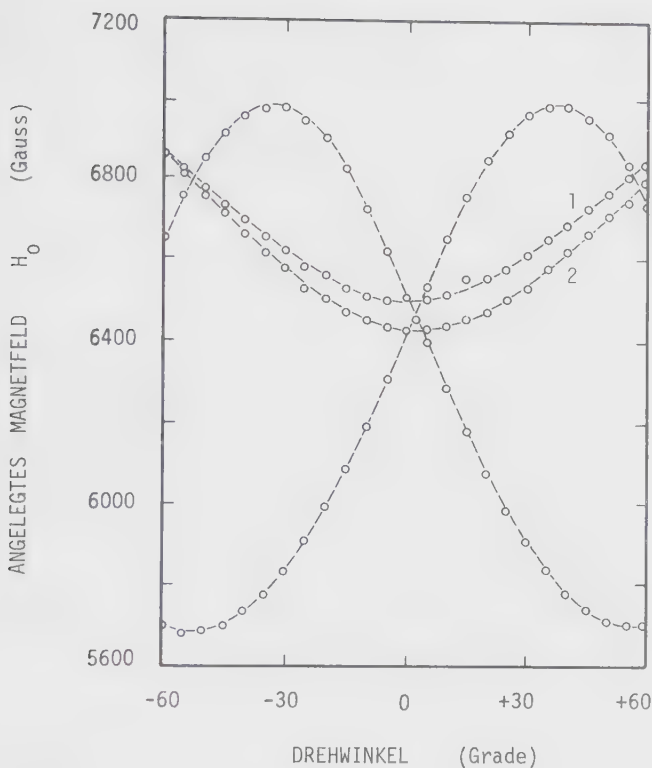
$T = 300 \text{ K}$, $\nu_0 = 7.811 \text{ MHz}$, $H_{00} = 2\pi\nu_0/\gamma_{\text{Al}} = 7041 \text{ Gauss}$

Rotation um die $[101]$ Achse, $[111]$ - Richtung der Hauptachse des EFGT

Kreise: Messwerte

Die Kurven wurden von Hand durchgezogen.

Man beachte auch, dass die Extrema der Kurven in Fig. 3-2b nicht mit den Orientierungen $H_0 \parallel [111]$ und $H_0 \perp [111]$ zusammenfallen.



Figur 3-3: Die Winkelabhängigkeit der NMR-Resonanzlinien von ^{27}Al in den vier magnetisch nicht äquivalenten a-Lagen im GdAlG

$T = 4.2 \text{ K}$, $\nu_0 = 7.810 \text{ MHz}$, $H_{00} = 2\pi\nu_0/\gamma_{\text{Al}} = 7040 \text{ Gauss}$

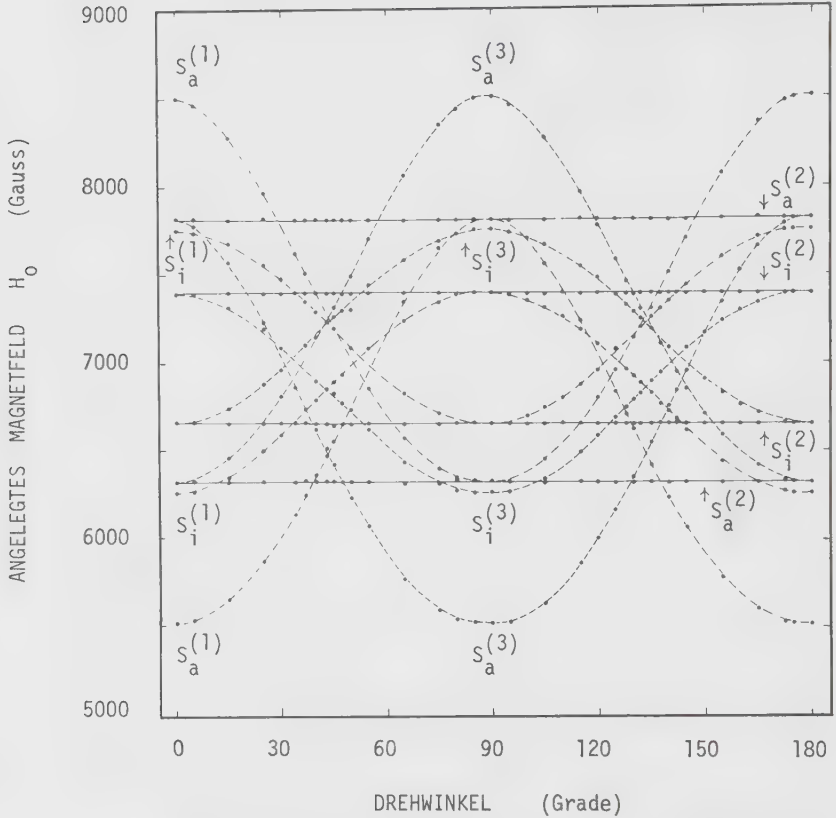
Rotation um die $[101]$ Achse

Kreise: Messwerte

Die Kurven wurden von Hand durchgezogen.

Wegen eines kleinen Orientierungsfehlers von etwa 2.5° fallen die Kurven 1 und 2 bei tiefen Temperaturen nicht mehr zusammen.

Figur 3-4a



Figur 3-4: Die Winkelabhängigkeit der ^{27}Al -Resonanzlinien für die d-Lage im GdAlG

(a) $T = 300 \text{ K}$, $\nu_0 = 7.810 \text{ MHz}$, $H_{00} = 2\pi\nu_0/\gamma_{\text{Al}} = 7040 \text{ Gauss}$

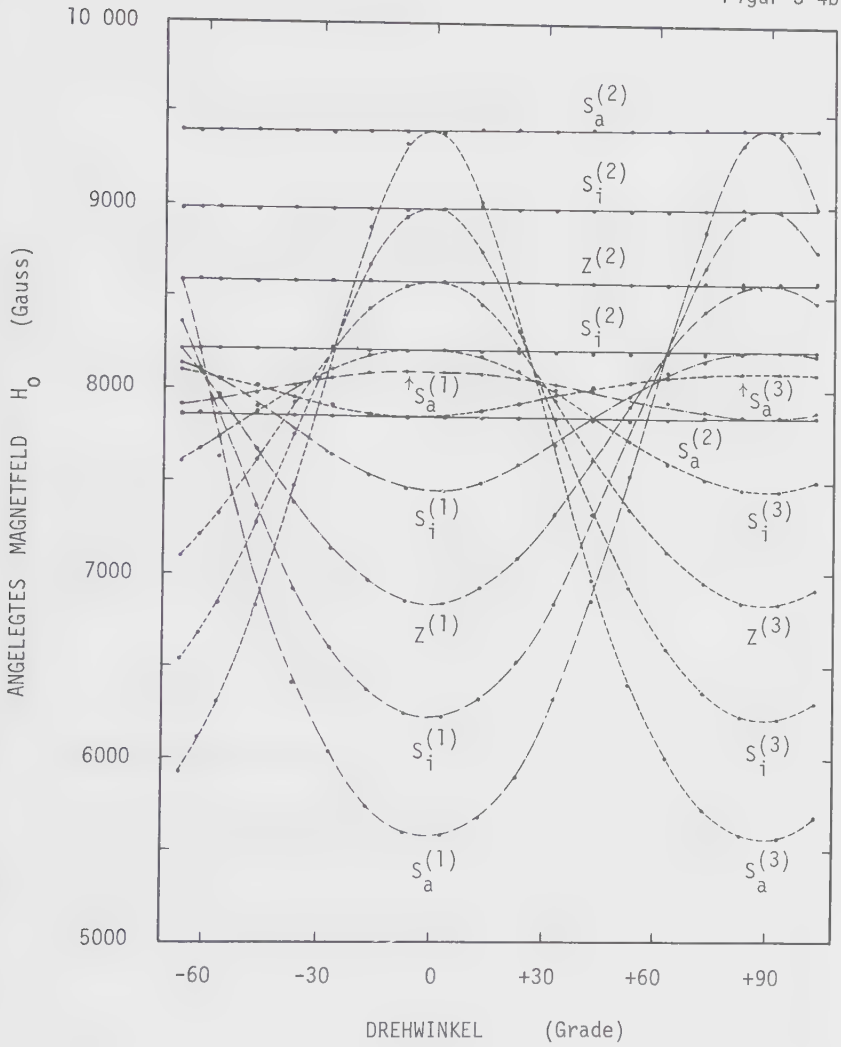
(b) $T = 4.2 \text{ K}$, $\nu_0 = 9.050 \text{ MHz}$, $H_{00} = 8158 \text{ Gauss}$

Rotation um die $[101]$ Achse

Punkte: Messwerte

Die Kurven wurden von Hand durchgezogen.

Figur 3-4b



$Z^{(k)}$, $S_i^{(k)}$, $S_a^{(k)}$ sind die Zentrallinien, resp. die Satellitenlinien, die von den ^{27}Al -Kernen in den drei d-Lagen ($k=1,2,3$) stammen.

3.2.2. MnAlSiG

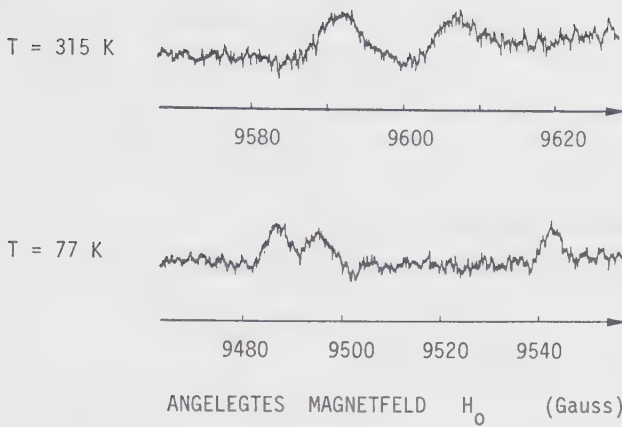
Die Untersuchung der Winkelabhängigkeiten der ^{27}Al - und der ^{29}Si -Resonanzlinien bei 315 K und 77 K ergab folgende Resultate:

a - Lage, ^{27}Al

- Die QK ändert sich mit der Temperatur nur wenig: zwischen 315 K und 77 K vermindert sie sich um 4.6 % ihres Wertes bei 315 K (vgl. Tab. 3-4).
- Die beiden magnetischen Konstanten k und k_0 nehmen mit sinkender Temperatur zu (Tab. 3-4, Fig. 4-4c).

d - Lage, ^{29}Si

- Die isotrope sowie die anisotrope Verschiebung der ^{29}Si -Resonanzsignale gegenüber der unverschobenen Resonanz $H_{00} = 2\pi\nu_0/\gamma_{\text{Si}}$ hat magnetischen Ursprung (da ^{29}Si kein elektrisches Quadrupolmoment hat).
- Diese magnetischen Verschiebungen sind temperaturabhängig: k und k_0 wachsen auch hier mit sinkender Temperatur (Tab. 3-4, Fig. 4-4d).
- Die magnetischen Konstanten k in der a-Lage und in der d-Lage sind innerhalb der Messgenauigkeit gleich gross.
- Die einzelnen Kurven in Fig. 3-6 entsprechen den Si-Kernen in den drei kristallographisch äquivalenten aber magnetisch nicht äquivalenten d-Lagen. Wegen eines kleinen Orientierungsfehlers von $2^\circ 30' \pm 30'$ können bei 77 K drei Kurven aufgelöst werden (vgl. Fig. 3-5).



Figur 3-5: NMR-Spektren der ^{29}Si -Resonanzlinien von MnAlSiG bei zwei verschiedenen Temperaturen

Abgeleitete Dispersionssignale, $\nu_0 = 8.151 \text{ MHz}$

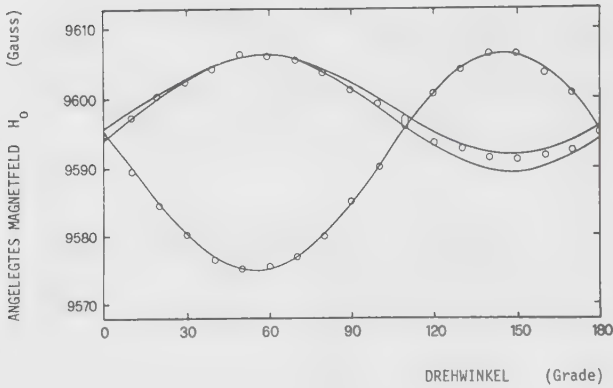
Kristallorientierung: Rotation um die $[101]$ Achse,

Drehwinkel $\phi = 140^\circ$ (siehe Fig. 3-6)

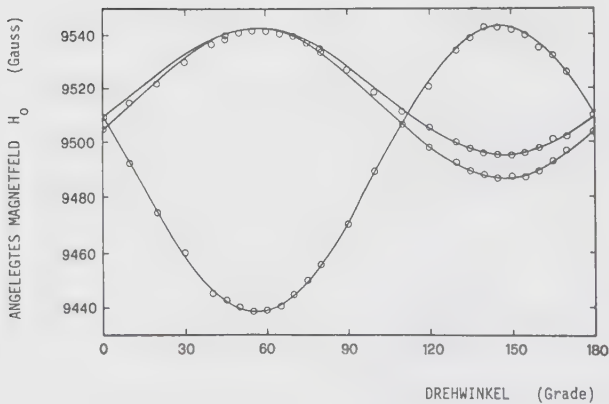
Tabelle 3-4: Die Quadrupolkopplungskonstante C und die magnetischen Konstanten k , k_0 im MnAlSiG

Kern	Lage	T (K)	C (MHz)	k (10^{-3})	k_0 (10^{-3})
^{27}Al	a	315	2.18 ± 0.04	2.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1
		77	2.08 ± 0.04	7.2 ± 0.2	4.4 ± 0.1
^{29}Si	d	315	-	2.2 ± 0.2	4.2 ± 0.2
		77	-	7.3 ± 0.3	13.5 ± 0.3

(a)



(b)



Figur 3-6: Die Winkelabhängigkeit der ^{29}Si -Resonanzlinien von MnAlSiG bei $T = 315\text{ K}$ (a) und $T = 77\text{ K}$ (b)

$$\nu_O = 8.151\text{ MHz}, \quad H_{OO} = 2\pi\nu_O/\gamma_{Si} = 9637\text{ Gauss}$$

Rotation um die $[101]$ Achse

Kreise: Messwerte

Kurven: berechnet mit $k = 2.17 \cdot 10^{-3}$, $k_O = 4.24 \cdot 10^{-3}$ (a)

und mit $k = 7.23 \cdot 10^{-3}$, $k_O = 13.40 \cdot 10^{-3}$ (b)

3.2.3. GdGaG

Die beobachteten Resonanzsignale der beiden Ga-Isotope waren schwach. Die Intensität der Zentrallinien von ^{69}Ga (a-Lage) sowie von ^{71}Ga (a-, d-Lage) lag an der Empfindlichkeitsgrenze des NMR-Spektrometers. Die einzelnen Zentralsignale von ^{71}Ga in der a-Lage konnten nur bei gewissen Kristallorientierungen aufgelöst werden, entsprechend ist der Messfehler von C , k und k_0 grösser als für ^{69}Ga (Fig. 3-7). Satellitenlinien sowie die Zentrallinien von ^{69}Ga (d-Lage) waren nicht mehr detektierbar.

Die Winkelabhängigkeit der NMR-Signale von ^{71}Ga in der d-Lage kann mit Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung nicht befriedigend beschrieben werden. Die Quadrupol-WW-Energie ist offenbar mit der Zeemanenergie vergleichbar und deshalb wurden die C , k , k_0 durch direktes Diagonalisieren der Energie-Matrix bestimmt. Bei der Anpassung der berechneten Winkelabhängigkeit an die gemessene stellte sich heraus, dass der kleine Orientierungsfehler wegen der grossen QK nicht vernachlässigt werden darf. Der Winkel zwischen der Rotationsachse und der zweizähligen Achse betrug $2^\circ 30' \pm 30'$ (Fig. 3-8 und 3-9).

Aus dem Vergleich der QK der beiden Isotope ^{69}Ga , ^{71}Ga und der magnetischen Konstanten k , k_0 in den beiden a-, d-Lagen folgt:

- Die magnetischen Konstanten k in der a-Lage, die aufgrund der Winkelabhängigkeiten von ^{69}Ga und von ^{71}Ga bestimmt wurden, sind innerhalb der Messgenauigkeit gleich gross. Dies gilt auch für die magnetischen Konstanten k_0 in der a-Lage (vgl. Tab. 3-5).
- Die magnetischen Konstanten k in der a-Lage und in der d-Lage sind innerhalb der Messgenauigkeit gleich gross.
- Die QK in der d-Lage ist etwa 4.5 mal grösser als in der a-Lage (Tab. 3-5).
- Die Übereinstimmung zwischen dem Verhältnis der gemessenen QK in den a-Lagen und dem Verhältnis der Quadrupolmomente /19/ der Kerne darf als gut bezeichnet werden:

$$\frac{C_a^{69}}{C_a^{71}} = 1.66 \pm 0.04 ,$$

$$\frac{Q^{69}}{Q^{71}} = 1.59 .$$

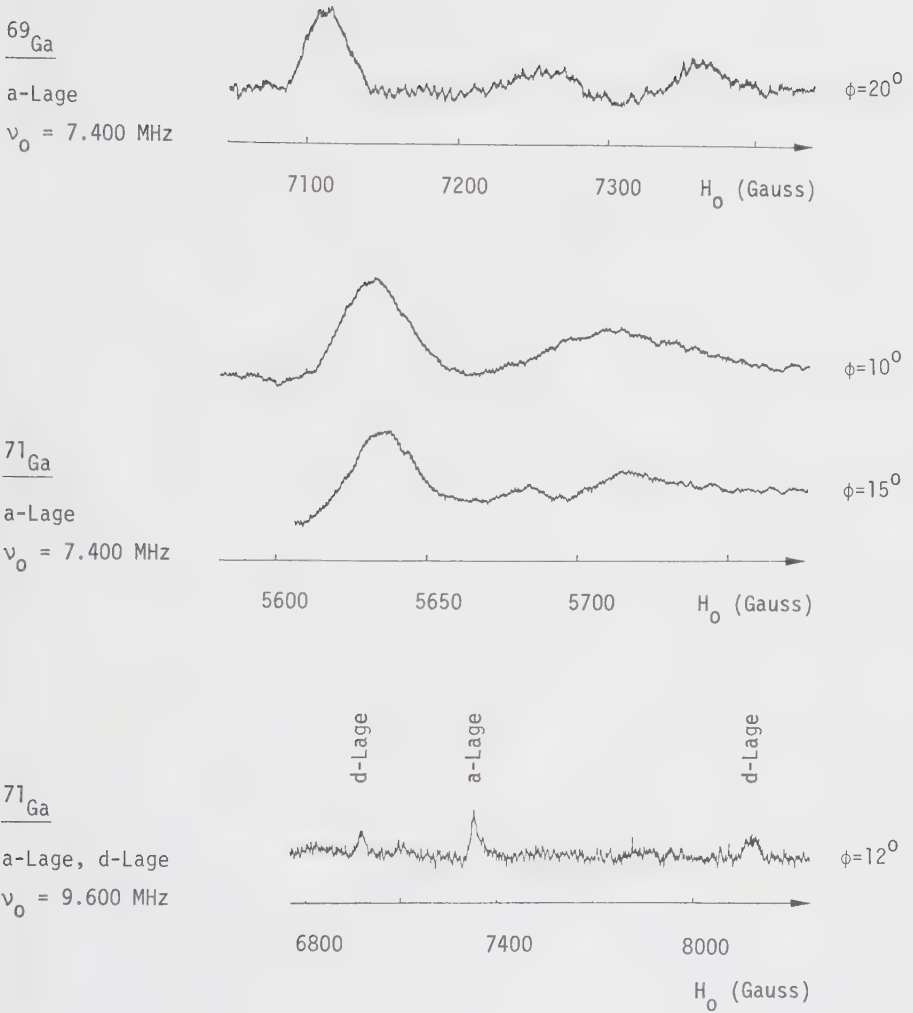
- Aus diesem Verhältnis und mit der gemessenen QK von ^{71}Ga , C_d^{71} , kann die QK für ^{69}Ga in der d-Lage bestimmt werden:

$$C_d^{69} = \frac{Q^{69}}{Q^{71}} \cdot C_d^{71} \approx 20 \text{ MHz} .$$

Mit dieser QK und den bekannten magnetischen Konstanten können die erwarteten ^{69}Ga -Resonanzen der d-Lage berechnet werden. Diese Resonanzen konnten in den gemessenen NMR-Spektren nicht gefunden werden, offenbar weil deren Intensität zu schwach war.

Tabelle 3-5: Die Quadrupolkopplungskonstante C und die magnetischen Konstanten k , k_0 im GdGaG bei Zimmertemperatur

Kern	Lage	C (MHz)	k (10^{-3})	k_0 (10^{-3})
^{69}Ga	a	4.42 ± 0.03	3.6 ± 0.6	7.6 ± 0.6
	d			
^{71}Ga	a	2.67 ± 0.06	3.8 ± 1.0	8.0 ± 1.0
	d	12.67 ± 0.07	4.0 ± 0.6	4.0 ± 0.6

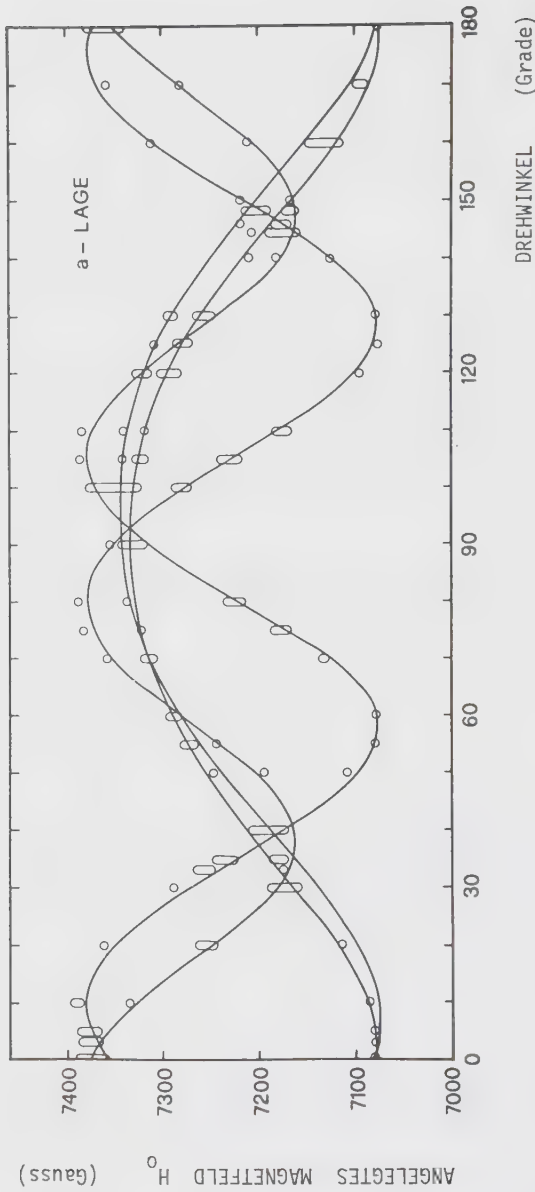


Figur 3-7: NMR-Spektren von ^{69}Ga und ^{71}Ga im GdGaG bei Zimmertemperatur

Abgeleitete Dispersionssignale

Kristallorientierung: Rotation um die $[101]$ Achse,

Drehwinkel ϕ - siehe Fig. 3-8 und 3-9

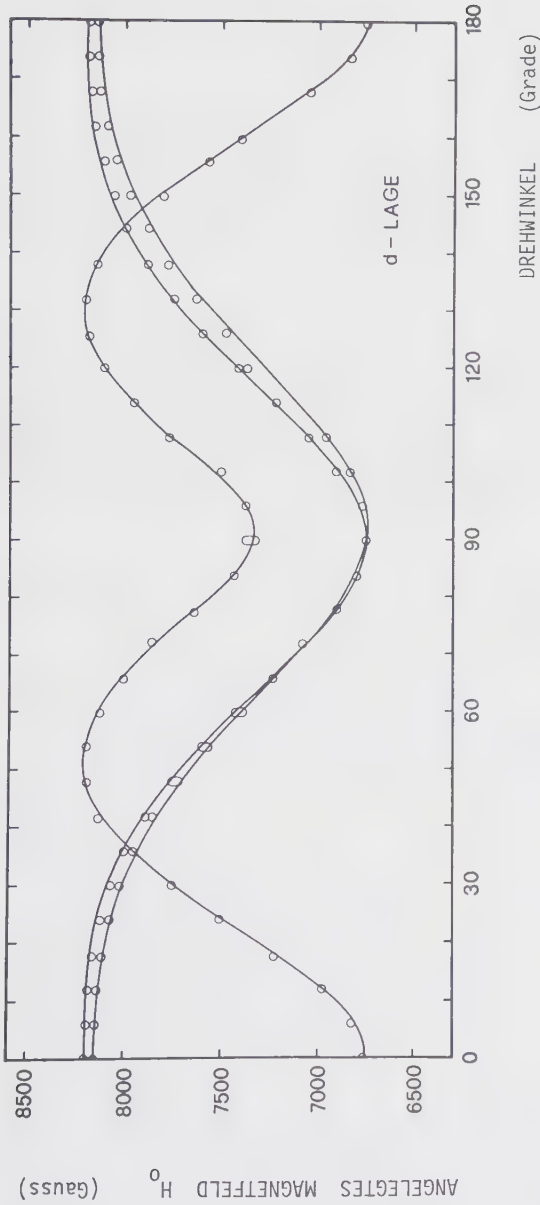


Figur 3-8: Die Winkelabhängigkeit der Zentrallinien von ^{69}Ga im GdGaG bei Zimmertemperatur

$\nu_0 = 7.400 \text{ MHz}$, $H_{00} = 2\pi\nu_0/\gamma_{\text{Ga}} = 7241 \text{ Gauss}$, Rotation um die $[101]$ Achse

Kreise : Messwerte

Kurven: berechnet mit $C = 4.42 \text{ MHz}$, $k = 3.6 \cdot 10^{-3}$, $k_0 = 7.6 \cdot 10^{-3}$ (Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung)



Figur 3-9: Die Winkelabhängigkeit der Zentrallinien von ^{71}Ga im GdGaG bei Zimmertemperatur

$\nu_o = 9.600 \text{ MHz}$, $H_{oo} = 2\pi\nu_o/\gamma_{\text{Ga}} = 7394 \text{ Gauss}$, Rotation um die $[101]$ Achse

Kreise: Messwerte

Kurven: berechnet mit $C = 12.33 \text{ MHz}$, $k = 4.0 \cdot 10^{-3}$, $k_o = 4.0 \cdot 10^{-3}$ (direktes Diagonalisieren der Energiematrix)

3.2.4. LuAlG

LuAlG ist ein diamagnetischer Granat. Die NMR-Spektren wurden bei $T = 300\text{ K}$ und $T = 4.2\text{ K}$ aufgenommen. Die intensiveren Zentralsignale von ^{27}Al in der d-Lage überdeckten teilweise die schwächeren Zentralsignale von der a-Lage. Infolgedessen wurde die QK für die a-Lage aus den Satellitenlinien bestimmt, die QK in der d-Lage aufgrund sowohl der Satellitenlinien als auch der Zentrallinien (Tab. 3-6).

Der untersuchte Kristall war schwach mit Eisen dotiert /23/. Es wurden keine magnetischen Verschiebungen der Resonanzen festgestellt. Dies zeigte der Vergleich zwischen den gemessenen und den berechneten Winkelabhängigkeiten; letztere wurden unter der Annahme von Quadrupol-WW und von Zeeman-WW nur mit dem angelegten Magnetfeld H_0 ausgeführt.

Die Änderungen der Quadrupolkopplungskonstanten mit der Temperatur sind jeweils mit dem Messfehler vergleichbar (Tab. 3-6, Fig. 4-3).

Tabelle 3-6: Die Quadrupolkopplungskonstante C im LuAlG

Kern	T (K)	C (MHz)	
		a-Lage	d-Lage
^{27}Al	300	1.16 ± 0.03	6.30 ± 0.05
	4.2	1.19 ± 0.07	6.14 ± 0.10

4. DISKUSSION

4.1. Quadrupoleffekte

4.1.1. Abhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante von der Gitterkonstanten

Wie schon Edmonds und Lindop /13/ und auch Schmidt und Jones /11/ bemerkt haben, nehmen die Quadrupolkopplungskonstanten (nämlich ihr Betrag $|C_{\text{exp}}|$) der Al-Granate und der Fe-Granate linear mit wachsender Gitterkonstanten ab. In Figur 4-1 sind die $|C_{\text{exp}}|$ der Al-, Ga- und AlSi-Granate als Funktion der Gitterkonstante - erweitert auf alle verfügbaren Daten von anderen Autoren - aufgezeichnet. Zu der erwähnten Abhängigkeit der einzelnen Granatgruppen ist folgendes zu bemerken:

Al-Granate

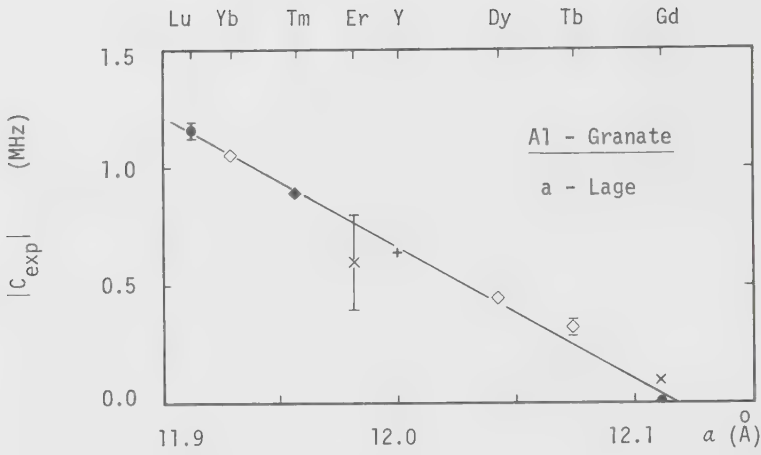
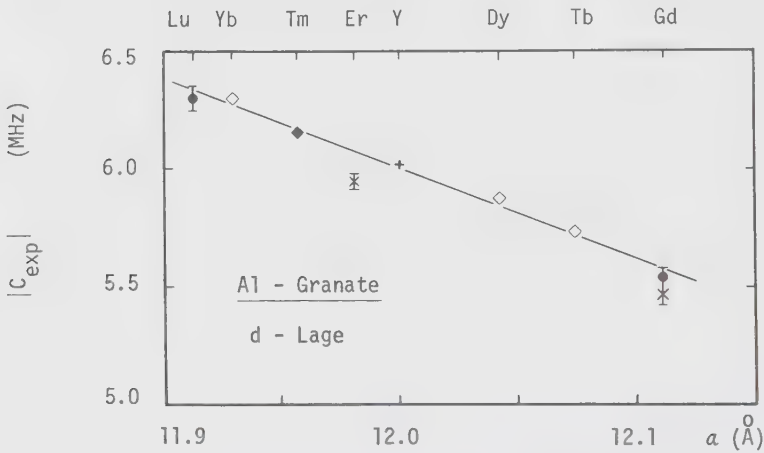
- In den beiden a- und d-Lagen vermindert sich der Betrag $|C_{\text{exp}}|$ mit zunehmender Gitterkonstanten. (Die in /12/ angegebenen Werte für ErAlG und GdAlG wurden unter Vernachlässigung der magnetischen Effekte bestimmt /25/.)

Ga-Granate

- a-Lage: Wie bei den Al-Granaten nimmt der Betrag $|C_{\text{exp}}|$ mit anwachsender Gitterkonstanten ab.
- d-Lage: Die Literaturangaben über die QK sind zu spärlich, um daraus eindeutige Schlüsse ziehen zu können.

AlSi-Granate

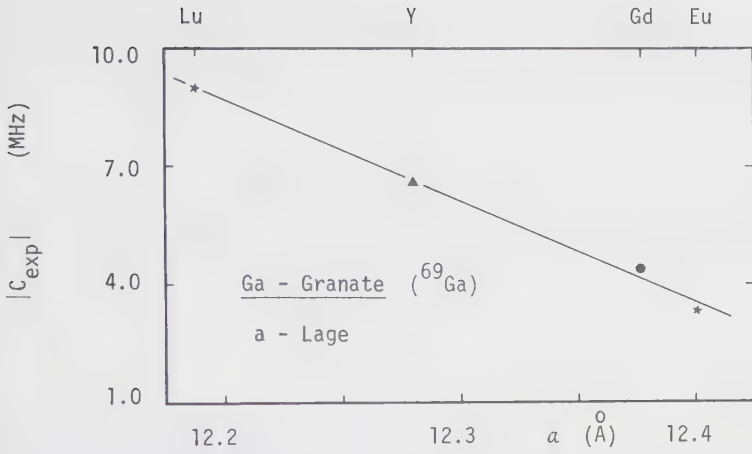
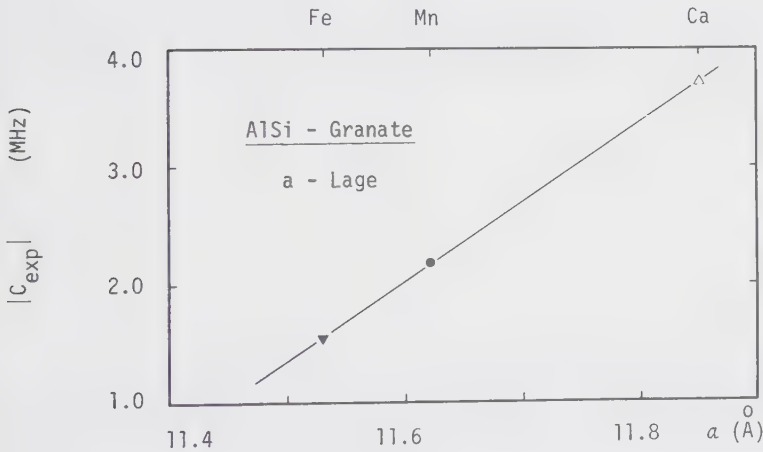
- a-Lage: Im Gegensatz zu den anderen erwähnten Granatgruppen wächst der Betrag $|C_{\text{exp}}|$ mit zunehmender Gitterkonstanten an.
- d-Lage: Die Si-Resonanzlinien weisen keine Quadrupolaufspaltung auf (vgl. Tab. 3-1).

Figur
4-1aFigur
4-1b

Figur 4-1: Die Abhängigkeit der Beträge der gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten von der Gitterkonstante für Al-Granate (Figuren 4-1a, 4-1b), Ga-Granate (Figur 4-1c) und AlSi-Granate (Figur 4-1d)

Die Geraden wurden mittels linearer Regression berechnet.

● LuAlG	†, /24/	× ErAlG , GdAlG	/12/, /25/
◇ YbAlG , DyAlG , TbAlG	/13/	+ YAlG	/26/
◆ TmAlG	/11/	● GdAlG	†, /24/, /27/

Figur
4-1cFigur
4-1d

- | | | | |
|--|------|--------------------|------------|
| ★ LuGaG , EuGaG ⁺ | /28/ | ▼ FeAlSiG | / 5/, /30/ |
| ▲ YGaG ⁺⁺ | /29/ | ● MnAlSiG | † |
| ● GdGaG | † | △ CaAlSiG | /31/ |

† diese Arbeit

† Die $|C_{\text{exp}}|$ wurden berechnet aus den in /28/ angegebenen EFGT unter Benützung von $(1 - \gamma_{\infty}) = 7.94$ /32/.

++ $|C_{\text{exp}}|$ wurden bei $T = 77 \text{ K}$ gemessen.

Abgesehen von einer gewissen Streuung, ist die Abhängigkeit der Quadrupol-kopplungskonstante von der Gitterkonstanten linear. (Man beachte jedoch, wie klein die Änderung der Gitterkonstante ist.)

Im folgenden wird die Abhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante von der Gitterkonstanten im Rahmen eines Punktionenmodelles diskutiert.

Punktionenmodell

In diesem Modell denkt man sich den Kristall aus sphärisch-symmetrischen Ionen aufgebaut. Elektrische Multipole und kovalente Bindungsanteile werden vernachlässigt. Im Rahmen dieses Modelles findet man allgemein für die zz -Komponente des EFGT

$$V'_{zz} = \sum_i \frac{3 \cos^2 \psi_i - 1}{r_i^3} \cdot e_i, \quad (4-1)$$

wobei

e_i - Ladung des i -Ions,

r_i - Abstand des i -Ions von der Stelle, wo V'_{zz} berechnet wird,

ψ_i - Winkel zwischen $\vec{r}_i$ und der z -Achse;

Wir wählen das Koordinatensystem so, dass es mit den Hauptachsen des EFGT zusammenfällt (vgl. Kap. 2.2).

$\sum_i$ - Summe über alle Ionen des Kristalls.

Im NMR-Experiment wird der EFGT am Kernort gemessen. Der Abschirmeffekt der Elektronenhülle, die den Kern umgibt, wird üblicherweise mit dem Sternheimer-Faktor beschrieben (siehe z. B. /33/)

$$V_{zz} = (1 - \gamma_{\infty}) \cdot V'_{zz}. \quad (4-2)$$

Für die folgenden Betrachtungen ist es zweckmässig, die Beiträge zum EFGT, die von den Ionen auf den verschiedenen kristallographischen Lagen herkommen, getrennt aufzuführen

$$V'_{zz} = a^{-3} \cdot (A_a e_a + A_c e_c + A_d e_d + A_h^{AO} e_h) \quad (4-3)$$

(der Index AO steht für "alle Sauerstoffe"). Es ist also z. B.

$$a^{-3} \cdot A_a e_a = e_a \cdot \sum_{ia} \frac{3 \cos^2 \psi_{ia} - 1}{r_{ia}^3}$$

der Beitrag von den Ionen, die auf a-Lagen sitzen. Da die Kationen die speziellen a-, c- und d-Lagen besetzen (vgl. Tab. 2-1), sind die Kationenuntergittersummen A_a , A_c und A_d für alle Granate gleich. Andererseits besetzen die Sauerstoffionen allgemeine Lagen, deshalb sind die Sauerstoffgittersummen A_h^{AO} von Granat zu Granat verschieden.

Man sieht also, dass sich das Produkt

$$V'_{zz} \cdot a^3 = \sum_{k=a,c,d} A_k e_k + A_h^{AO} e_h$$

aus zwei Teilen zusammensetzt, aus dem von der Gitterkonstanten unabhängigen Kationenanteil und aus dem variablen Sauerstoffanteil. Da die Gitterkonstante sich nur um wenige Prozente ändert, werden wir die Abhängigkeit $V'_{zz} \cdot a^3$ von der Gitterkonstanten im Rahmen der folgenden linearen Approximation diskutieren:

$$V'_{zz} \cdot a^3 = \sum_k A_k e_k + e_h \cdot A_h^{AO}(a_0) + e_h \cdot \left. \frac{dA_h^{AO}}{da} \right|_{a_0} \cdot (a - a_0) \quad (4-4)$$

Es ist zu erwarten, dass der Hauptbeitrag zum EFGT von den nächsten Nachbarn

stammt, da V'_{ZZ} mit der 3. Potenz des Abstandes abnimmt. Für nächste Nachbarn (NB) vereinfacht sich die Gleichung (4-4):

$$V'_{ZZ}(\text{NB}) \cdot a^3 = e_h \cdot A_h^{\text{NB}}(a_0) + e_h \cdot \left. \frac{dA_h^{\text{NB}}}{da} \right|_{a_0} \cdot (a - a_0), \quad (4-5)$$

wobei

$$a^{-3} \cdot A_h^{\text{NB}} = \sum_m \frac{3 \cos^2 \psi_m - 1}{r_m^3}, \quad \begin{array}{l} \text{a-Lage: } m = 1, \dots, 6, \text{ bzw.} \\ \text{d-Lage: } m = 1, \dots, 4. \end{array}$$

Im Zentrum eines idealen Oktaeders bzw. Tetraeders ist $V'_{ZZ}(\text{NB}) = 0$, da dort die kubische Symmetrie besteht. Mit zunehmender Verzerrung wächst $|V'_{ZZ}(\text{NB})|$. Wie aus Gleichung (4-5) ersichtlich, ist es zweckmässig, als Mass der Verzerrung $|V'_{ZZ}(\text{NB})| \cdot a^3$ zu wählen. Im Rahmen unserer linearen Approximation gibt damit $e_h \cdot dA_h^{\text{NB}}/da$ die Änderung der Polyederverzerrung mit der Gitterkonstanten an.

Vergleich der gemessenen mit den berechneten Grössen

In dieser Arbeit wurden die nicht abgeschirmten EFGT (V'_{ZZ}) in den kristallographischen Lagen a und d für 15 Granate berechnet (vgl. Tabelle 4-1). Der Beitrag der nächsten Nachbarn, der natürlich sehr wesentlich ist, findet sich jeweils in Kolonne 5. Der Vollständigkeit halber sind die hier berechneten Kationenuntersummen - die ja für alle Granate gleich sind - in Tabelle 4-2, die Sauerstoffsummen A_h^{NB} und A_h^{AO} in Kolonne 3 und 4 von Tabelle 4-1 aufgeführt. Die Berechnungen wurden mit Hilfe eines Rechenprogrammes von Hafner und Raymond /35/, das über die Beiträge der einzelnen Ionen im ganzen Kristall summiert, durchgeführt. Die benützten kristallographischen Parameter sind in Tabelle 2-2 angegeben, die Ionenwertigkeiten in Tabelle 4-3.

Die Kationenuntersummen wurden schon von Burns /36/ und von Tancrell /29/ berechnet. Tancrell bemerkt in seiner Arbeit, dass ihm der Wert für A_d , d-Lage, von Burns fehlerhaft schien. Unsere Resultate stimmen für alle Kationensummen mit denjenigen von /29/ gut überein, d. h. die Unterschiede sind jeweils kleiner als 0.2 % des Wertes. Tancrell hat zudem die A_h^{AO} für YAlG und YGaG berechnet. Unsere Werte (Tab. 4-1, Kolonne 4) stimmen mit seinen gleichfalls gut überein - die Unterschiede sind kleiner als 2 % des Wertes.

Die berechneten EFGT stimmen nicht in befriedigender Weise mit den gemessenen überein (vgl. Tabelle 4-1). Uebereinstimmungen finden sich jedoch, wenn die Abhängigkeit des EFGT von der Gitterkonstanten nach Gleichung (4-4) und (4-5) untersucht wird. Figur 4-2 zeigt die gemessenen und berechneten Grössen $V'_{zz} \cdot a^3$ als Funktion der Gitterkonstante a . Die Parameter, welche diese Geraden charakterisieren, sind in Tabelle 4-4 zusammengestellt.

1. Beim Betrachten von Figur 4-2 kann man feststellen, dass die Beträge der experimentell bestimmten Steigungen $d(V'_{zz}(\text{exp}) \cdot a^3)/da$ einigermaßen mit den berechneten $e_h \cdot d(A_h^{AO})/da$ und $e_h \cdot d(A_h^{NB})/da$ übereinstimmen.
2. Wie schon früher (in Kap. 2.2.) erwähnt, lässt sich experimentell nur der Betrag des EFGT - und infolgedessen nur der Betrag der Steigung - bestimmen. Die im Rahmen des Punktionenmodelles berechneten Steigungen sind positiv. Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, dass auch die Steigung des gemessenen $V'_{zz}(\text{exp}) \cdot a^3$ positiv ist. Mit dieser Annahme wird auch das Vorzeichen des EFGT selbst festgelegt: Für die Al-Granate und Ga-Granate sowie für beide Lagen a und d wird der EFGT negativ, für die AlSi-Granate (a -Lage) wird er positiv. Zum gleichen Resultat gelangen auch Amthauer et al. /37/. Wir werden im folgenden die Gültigkeit dieser Annahme voraussetzen.
3. Für alle Steigungen (innerhalb einer bestimmten Granatgruppe und für eine bestimmte Lage) gilt

$$\left. \frac{d}{da} (V'_{zz}(\text{exp}) \cdot a^3) \right|_{a_0} < e_h \left. \frac{dA_h^{NB}}{da} \right|_{a_0} \lesssim e_h \left. \frac{dA_h^{AO}}{da} \right|_{a_0} .$$

Die Unterschiede zwischen den beiden theoretisch berechneten Steigungen betragen 6 % bis 10 % für die a-Lagen und etwa 24 % für die d-Lagen. D. h. auch dA_h^{A0}/da ist im wesentlichen die Änderung der Polyederverzerrung. Die Abhängigkeit von $V'_{zz} \cdot a^3$ von der Gitterkonstanten wird also vor allem durch die nächsten Nachbarn verursacht.

In den Al-Granaten sind die Steigungen für die a-Lage jeweils grösser als für die d-Lage (vgl. Tabelle 4-4 bzw. Figur 4-2). Dies gilt sowohl für die experimentell bestimmten Werte als auch für die berechneten Steigungen.

4. Für die Al-Granate und Ga-Granate sowie für beide Lagen a und d nimmt die Verzerrung $|V'_{zz}(NB)| \cdot a^3$ mit zunehmender Gitterkonstante ab. Für die AlSi-Granate wechselt $V'_{zz}(NB)$ das Vorzeichen bei einer Gitterkonstanten, die ungefähr derjenigen des MnAlSiG (Spessartin) entspricht - offenbar weist Spessartin eine besonders kleine Polyederverzerrung auf.
5. Innerhalb jeder der betrachteten Granatgruppen wachsen die EFGT mit zunehmender Gitterkonstante - sowohl in der a-Lage als auch in der d-Lage.

Die entgegengesetzten Vorzeichen der EFGT der Al- und Ga-Granate einerseits und der AlSi-Granate andererseits erklären die Gegenläufigkeit der Geraden in Figur 4-1, wo nur die Beträge $|C_{exp}|$ aufgetragen sind.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass die EFGT in diesen Granaten mit einem einfachen Punktionenmodell nicht berechnet werden können. Offenbar darf die teilweise Kovalenz der Bindung nicht vernachlässigt werden. Hingegen wird die Änderung der Quadrupolkopplungskonstanten mit der Gitterkonstanten durch das Punktionenmodell relativ gut wiedergegeben. Diese Änderung wird vor allem von den nächsten Nachbarn, d. h. von der Verzerrung der Sauerstoffpolyeder, verursacht.

Unter der Annahme, dass das Vorzeichen von $d(V'_{zz} \cdot a^3)/da$ durch das Punktionenmodell richtig wiedergegeben wird, können wir das Vorzeichen der Quadrupolkopplungskonstanten bestimmen (siehe Tabelle 4-5).

Die teilweise Kovalenz der Bindungen kann näherungsweise durch das Ändern der Ionenladungen berücksichtigt werden, was schon Born, Zemann /38/ für AlSi-Granate und Schmidt, Jones /11/ für Al- und Fe-Granate versucht haben. Es scheint jedoch schwierig zu sein, ein Kriterium für die Wahl der Ionenladungen so zu finden, dass die EFGT gleichzeitig in der a- und der d-Lage sowie in allen Granaten einigermaßen befriedigend berechnet werden können.

In erster Näherung kann die nichtsphärische Ladungsverteilung der Ionen durch Einführen von Multipolmomenten berücksichtigt werden. Hafner und Raymond / 6/ haben auf diese Weise im Korund Al_2O_3 , in einer selbstkonsistenten Anpassung die Dipol- und Quadrupolpolarisierbarkeit der Sauerstoffionen bestimmt.

Tabelle 4-1: Berechnete und experimentell bestimmte elektrische Feldgradient-tensoren bei Zimmertemperatur

Granat	Gitter- konst.	Sauerstoff- untersummen		E F G T für die a - Lage (10 ¹⁴ esu.cm ⁻³)					
				Sauerstoffbeitrag		Kationenbeitrag	berechnet total	gemessen	
		a (Å)	A _h ^{NB}	A _h ^{AO}	V' _{zz} (NB)	V' _{zz} (AO)	a ⁻³ · ∑ _{a,c,d} e _k A _k	V' _{zz}	V' _{zz} (exp)
MgAlSiG	11.459	100	23	- 0.637	- 0.144	- 1.070	- 1.214		
FeAlSiG	11.531	53	- 29	- 0.332	+ 0.181	- 1.051	- 0.870	0.400 ± 0.008	/5/, /30/
MnAlSiG	11.621	25	- 59	- 0.152	+ 0.360	- 1.026	- 0.666	0.562 ± 0.008	*
CaAlSiG	11.850	- 72	-163	+ 0.413	+ 0.941	- 0.968	- 0.027	0.954 ± 0.0015	/31/
LuAlG	11.912	219	157	- 1.243	- 0.894	0	- 0.894	0.299 ± 0.008	*
YbAlG	11.929	208	146	- 1.174	- 0.824	0	- 0.824	0.271 ± 0.005	/13/
TmAlG	11.9566	176	111	- 0.986	- 0.623	0	- 0.623	0.230 ± 0.001	/11/
YAlG	12.000	167	102	- 0.927	- 0.565	0	- 0.565	0.162 ± 0.0013	/26/
DyAlG	12.042					0		0.115 ± 0.008	/13/
TbAlG	12.074					0		0.083 ± 0.008	/13/
GdAlG	12.111	154	89	- 0.833	- 0.479	0	- 0.479	0.000 ± 0.003	*
LuGaG	12.188	350	304	- 1.856	- 1.613	0	- 1.613	0.676	/28/
YbGaG	12.204	319	269	- 1.686	- 1.421	0	- 1.421		
ErGaG	12.254	312	260	- 1.627	- 1.358	0	- 1.358		
YGaG	12.280	289	238	- 1.528	- 1.256	0	- 1.256	0.496 ± 0.007	/29/ +
GdGaG	12.377	259	203	- 1.314	- 1.029	0	- 1.029	0.324 ± 0.007	*
EuGaG	12.402					0		0.249	/28/
SmGaG	12.433	224	165	- 1.121	- 0.826	0	- 0.826		

* diese Arbeit

+ $|C_{exp}|$ wurden bei $T = 77 \text{ K}$ gemessen.

Tabelle 4-1 (Fortsetzung)

Granat	Gitter- konst. $a \text{ (Å)}$	Sauerstoff- untersummen A_h^{NB} A_h^{AO}		E F G T für die d - Lage $(10^{14} \text{ esu.cm}^{-3})$					
				Sauerstoffbeitrag		Kationenbeitrag	berechnet total	gemessen	Referenz
				$V'_{zz}(NB)$	$V'_{zz}(AO)$	$a^{-3} \cdot \sum_{a,c,d} e_k A_k$	V'_{zz}	$ V'_{zz}(\text{exp}) $	
LuAlG	11.912	316	227	- 1.797	- 1.289	+ 0.638	- 0.651	1.624 ± 0.01	*
YbAlG	11.929	312	220	- 1.765	- 1.243	+ 0.636	- 0.607	1.624 ± 0.005	/13/
TmAlG	11.9566	322	225	- 1.811	- 1.263	+ 0.631	- 0.632	1.587 ± 0.001	/11/
YAlG	12.000	300	207	- 1.670	- 1.150	+ 0.624	- 0.525	1.551 ± 0.004	/26/
DyAlG	12.042							1.514 ± 0.005	/13/
TbAlG	12.074							1.478 ± 0.003	/13/
GdAlG	12.111	282	181	- 1.526	- 0.979	+ 0.607	- 0.372	1.428 ± 0.008	*
LuGaG	12.188	346	263	- 1.779	- 1.393	+ 0.596	- 0.797		
YbGaG	12.204	356	281	- 1.882	- 1.484	+ 0.594	- 0.891		
ErGaG	12.254	329	253	- 1.717	- 1.322	+ 0.586	- 0.735		
YGaG	12.280	307	228	- 1.621	- 1.206	+ 0.583	- 0.623	1.568 ± 0.024	/29/ +
GdGaG	12.377	298	213	- 1.508	- 1.078	+ 0.569	- 0.508	1.507 ± 0.008	*
SmGaG	12.433	277	186	- 1.386	- 0.932	+ 0.561	- 0.370		

Die angegebenen EFGT sind wie folgt definiert:

$$V'_{zz}(NB) = a^{-3} \cdot e_h \cdot A_h^{NB},$$

$$V'_{zz}(AO) = a^{-3} \cdot e_h \cdot A_h^{AO},$$

$$V'_{zz} = a^{-3} \cdot \sum_{k=a,c,d} e_k \cdot A_k + V'_{zz}(AO),$$

$$|V'_{zz}(\text{exp})| = |C_{\text{exp}}| \cdot \frac{h}{e \cdot Q \cdot (1 - \gamma_{\infty})},$$

wobei $(1 - \gamma_{\infty})_{Al} = 3.59 / 34/$, $(1 - \gamma_{\infty})_{Ga} = 7.94 / 32/$.

Tabelle 4-2: Die Kationenuntersummen berechnet für die a-Lage und die d-Lage

	a - Lage	d - Lage
A_a	0	- 48.6
A_c	+ 167.7	+ 172.8
A_d	- 167.7	- 49.3

Tabelle 4-3: Die Ionenwertigkeiten der betrachteten Granatgruppen

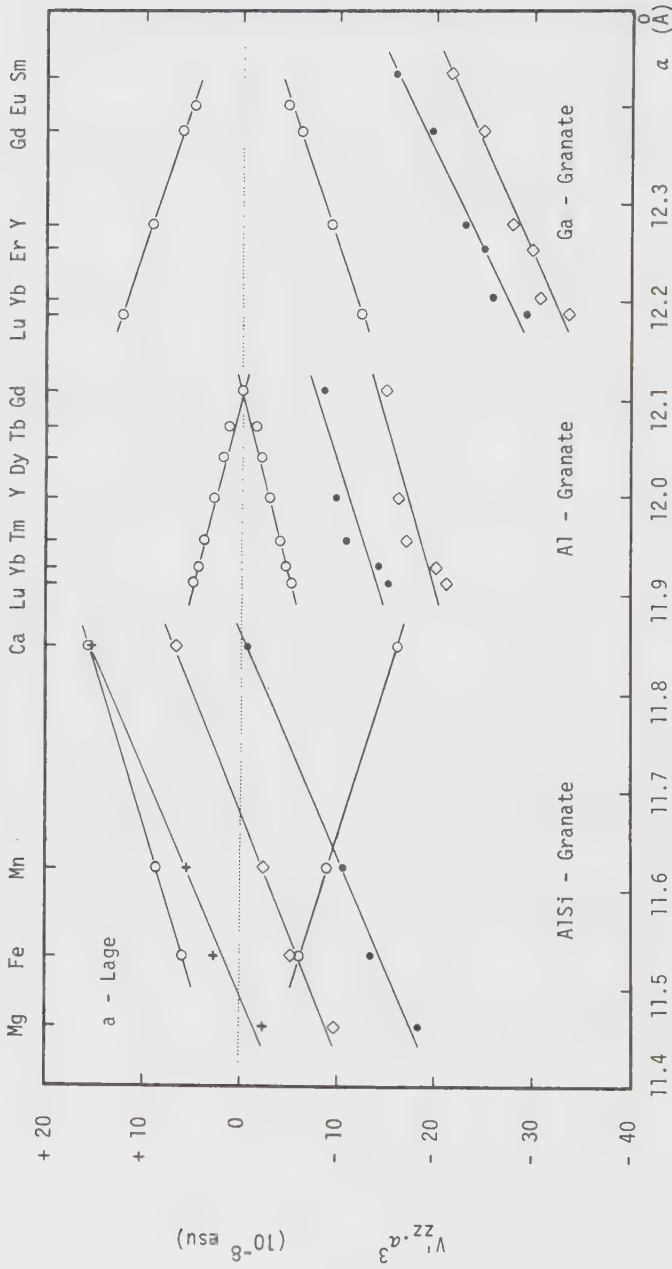
Granatgruppe	Ionenwertigkeit in der Lage			
	a	c	d	h
Al - Granate	+ 3	+ 3	+ 3	- 2
Ga - Granate	+ 3	+ 3	+ 3	- 2
AlSi - Granate	+ 3	+ 2	+ 4	- 2

Tabelle 4-4: Steigungen und Achsenabschnitte der in Figur 4-2 aufgetragenen Geraden

		AlSi- Granate	Al - Granate		Ga - Granate	
		a-Lage	a-Lage	d-Lage	a-Lage	d-Lage
Steigungen						
$e_h \cdot dA_h^{NB}/da$	(esu.cm ⁻¹)	40.7	29.0	17.5	43.7	26.4
$e_h \cdot dA_h^{AO}/da$	(esu.cm ⁻¹)	44.0	30.8	22.2	48.1	33.1
$d(V'_{ZZ}(\exp) \cdot a^3)/da$	(esu.cm ⁻¹)	± 30.6	± 24.0	± 10.4	± 34.0	
Achsenabschnitte						
$e_h \cdot A_h^{NB}(a_0)$	(10 ⁻⁸ esu)	- 8.9	- 19.7	- 30.7	- 32.6	- 33.2
$e_h \cdot A_h^{AO}(a_0)$	(10 ⁻⁸ esu)	- 1.4	- 13.8	- 21.9	- 28.0	- 26.2
$e_h \cdot A_h^{AO}(a_0) +$ $+ \sum_{a,c,d} e_k \cdot A_k$	(10 ⁻⁸ esu)	- 17.5	- 13.8	- 11.1	- 28.0	- 15.4
$V'_{ZZ}(\exp) \cdot a^3 \Big _{a_0}$	(10 ⁻⁸ esu)	± 3.9	± 5.0	± 27.6	± 12.3	
a_0	$\begin{smallmatrix} 0 \\ (A) \end{smallmatrix}$	11.459	11.912		12.188	

Die Werte wurden mittels linearer Regression berechnet.

Die Achsenabschnitte sind $V'_{ZZ} \cdot a^3$ für $a = a_0$.



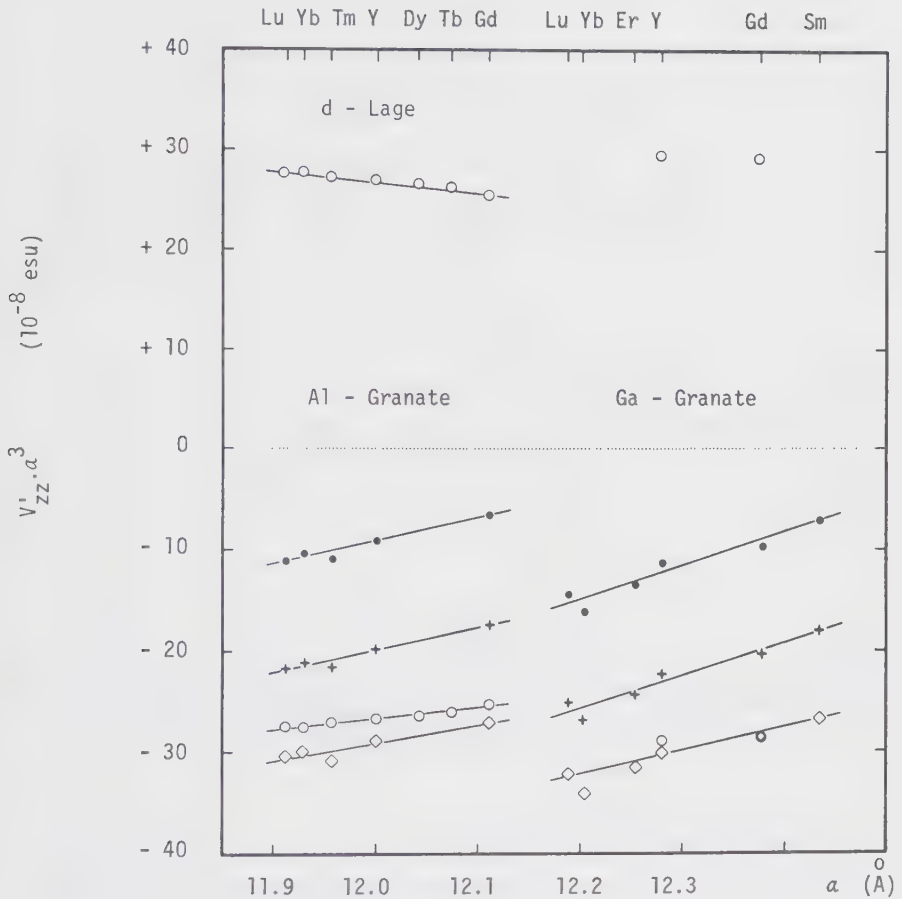
Figur 4-2: Berechnete und experimentell bestimmte $V'_{zz}.a^3$ in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten

$$\circ \pm |V'_{zz}(exp)|.a^3 \quad \diamond \quad V'_{zz}(NB).a^3 \quad + \quad V'_{zz}(AO).a^3 \quad \bullet \quad V'_{zz}.a^3$$

Für die a -Lage in den Al- und Ga-Granaten ist $V'_{zz}(AO).a^3 = V'_{zz}.a^3$, weil dann für die Kationenbeiträge

$$e_{cC}^A = -e_{dD}^A \text{ gilt.}$$

Figur 4-2 (Fortsetzung)



Die Geraden wurden mittels linearer Regression durchgelegt.

Da man aus NMR-Experimenten normalerweise nur den Betrag des EFGT bestimmen kann, sind in diesen Figuren sowohl $+|V'_{ZZ}(\text{exp})|$ wie auch $-|V'_{ZZ}(\text{exp})|$ eingezeichnet.

Die Streuung der berechneten Werte ist durch die Unsicherheit in den Sauerstoffkoordinaten bedingt.

Die aufgetragenen Werte beziehen sich auf Zimmertemperatur mit Ausnahme des YGaG, wo $|C_{\text{exp}}|$ (a-, d-Lage) bei 77 K gemessen wurden /29/.

Tabelle 4-5: Die gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten;

Das Bestimmen der Vorzeichen wird im Text erläutert.

	$C_{\text{exp}} = \frac{e Q V_{zz}(\text{exp})}{h} \quad (\text{MHz})$		Referenz
	a - Lage	d - Lage	
AlSi-Granate			
FeAlSiG	+ 1.55 $\pm$ 0.03	-	/ 5/, /30/
MnAlSiG	+ 2.18 $\pm$ 0.04	-	*
CaAlSiG	+ 3.699 $\pm$ 0.006	-	/31/
Al - Granate			
LuAlG	- 1.16 $\pm$ 0.03	- 6.30 $\pm$ 0.05	*
YbAlG	- 1.053 $\pm$ 0.020	- 6.300 $\pm$ 0.020	/13/
TmAlG	- 0.892 $\pm$ 0.005	- 6.155 $\pm$ 0.005	/11/
ErAlG	- 0.6 $\pm$ 0.2	- 5.95 $\pm$ 0.03	/12/
YAlG	- 0.632 $\pm$ 0.005	- 6.017 $\pm$ 0.017	/26/
DyAlG	- 0.447 $\pm$ 0.030	- 5.873 $\pm$ 0.020	/13/
TbAlG	- 0.320 $\pm$ 0.030	- 5.731 $\pm$ 0.010	/13/
GdAlG	- 0.00 $\pm$ 0.01	- 5.54 $\pm$ 0.03	*
Ga - Granate			
LuGaG ⁶⁹ Ga	- 9.02		/28/ ⁺⁺
⁷¹ Ga	- 5.66		/28/ ⁺⁺
YGaG ⁶⁹ Ga	- 6.60 $\pm$ 0.07	- 20.90 $\pm$ 0.02	/29/ ⁺
⁷¹ Ga	- 4.18 $\pm$ 0.04	- 13.2 $\pm$ 0.2	/29/ ⁺
GdGaG ⁶⁹ Ga	- 4.42 $\pm$ 0.03		*
⁷¹ Ga	- 2.67 $\pm$ 0.06	- 12.67 $\pm$ 0.07	*
EuGaG ⁶⁹ Ga	- 3.32		/28/ ⁺⁺
⁷¹ Ga	- 2.09		/28/ ⁺⁺

* diese Arbeit

⁺ $|C_{\text{exp}}|$ wurden bei $T = 77 \text{ K}$ gemessen.⁺⁺ $|C_{\text{exp}}|$ wurden berechnet aus den in /28/ angegebenen EFGT unter Benützung von $(1 - \gamma_{\infty}) = 7.94$ /32/.

4.1.2. Abhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstante von der Temperatur

Figur 4-3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Betrages der Quadrupolkopplungskonstante in den Al-Granaten, nämlich in LuAlG, TmAlG, YAlG und GdAlG. Wird die Temperatur von 300 K auf 4.2 K erniedrigt, betragen die Änderungen der Quadrupolkopplungskonstanten wenige Prozente, zudem sind sie mit dem Messfehler vergleichbar (siehe Tabelle 4-6). Trotzdem ist in Figur 4-3 folgender Trend zu beobachten: mit zunehmender Temperatur nimmt $|C_{\text{exp}}|$ in der a-Lage ab und in der d-Lage zu.

Für die folgende Diskussion setzen wir die Gültigkeit des Punktionenmodelles voraus: die Quadrupolkopplungskonstante ist in diesem Falle gegeben durch die Gleichungen (2-3), (4-2) und (4-3)

$$C = \frac{e Q V_{zz}}{h} = \frac{e Q (1 - \gamma_{\infty})}{h} \cdot a^{-3} \cdot (e_a A_a + e_c A_c + e_d A_d + e_h A_h^{AO}) .$$

In dieser Gleichung sind die Kationenuntersummen A_a , A_c , A_d wegen der speziellen Lage der Kationen temperaturunabhängig. Einzig die Gitterkonstante a und die Sauerstoffuntersumme A_h^{AO} variieren mit der Temperatur.

Unseres Wissens ist die Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten a sowie der Sauerstoffpositionsparameter x , y , z in dem hier interessierenden Temperaturbereich nicht im Detail bekannt. Deshalb beschränken wir uns auf qualitative Ueberlegungen. Unter der Annahme, dass die Gitterkonstante mit zunehmender Temperatur wächst (/39/, /40/), verursacht der Term a^{-3} eine Abnahme des Betrages der Quadrupolkopplungskonstante. In der d-Lage der oben erwähnten Al-Granate sowie in der a-Lage des MnAlSiG nimmt $|C_{\text{exp}}|$ zu, d. h. die Temperaturabhängigkeit von A_h^{AO} übertrifft die Abnahme von a^{-3} mit zunehmender Temperatur. Da die A_h^{AO} stark von der Lage der nächsten Nachbarn abhängig ist (siehe Tabelle 4-1), wird auch A_h^{NB} und somit die Verzerrung

der Polyeder mit steigender Temperatur zunehmen. Dies stimmt mit den Vermutungen von Schmidt und Jones /11/ überein. In der a-Lage dieser Al-Granate jedoch nimmt $|C_{\text{exp}}|$ ab, der Beitrag der A_h^{AO} ist also nur schwach.

Tabelle 4-6: Die Quadrupolkopplungskonstanten in den Al-Granaten und im MnAlSiG bei verschiedenen Temperaturen

Granat	C _{exp} (MHz)			δC ₇₇	δC ₄	ΔC	Referenz
	T=300K	T=77K	T=4.2K	(MHz)	(MHz)	(MHz)	
a-Lage							
LuAlG	1.16		1.19		+ 0.03	0.07	▽
YbAlG	1.053 [†]		1.053		**	0.020	/13/
TmAlG	0.892	0.90	0.98	+ 0.008	+ 0.088	0.020	/11/
YAlG	0.632	0.66		+ 0.032		0.03	/26/, /29/
DyAlG	0.447 [†]		0.447		**	0.030	/13/
TbAlG	0.320 [†]		0.320		**	0.030	/13/
GdAlG	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	▽
MnAlSiG	2.18 *	2.08		- 0.10		0.04	▽
d-Lage							
LuAlG	6.30		6.14		- 0.16	0.10	▽
YbAlG	6.300 [†]		6.300		**	0.020	/13/
TmAlG	6.155	6.124	6.10	- 0.031	- 0.055	0.06	/11/
YAlG	6.017	6.05		- 0.03		0.06	/26/, /29/
DyAlG	5.873 [†]		5.873		**	0.020	/13/
TbAlG	5.731 [†]		5.731		**	0.010	/13/
GdAlG	5.54	5.50	5.48	- 0.04	- 0.06	0.03	▽

Es sind auch die Änderungen der Quadrupolkopplungskonstanten angegeben:

$\delta C_4 = |C_4| - |C_{300}|$, $\delta C_{77} = |C_{77}| - |C_{300}|$, wobei der Index die Messtemperatur bedeutet. Zum Vergleich sind auch die Messfehler $\Delta C = \text{Max} (\Delta C_{300}, \Delta C_{77}, \Delta C_4)$ aufgeführt.

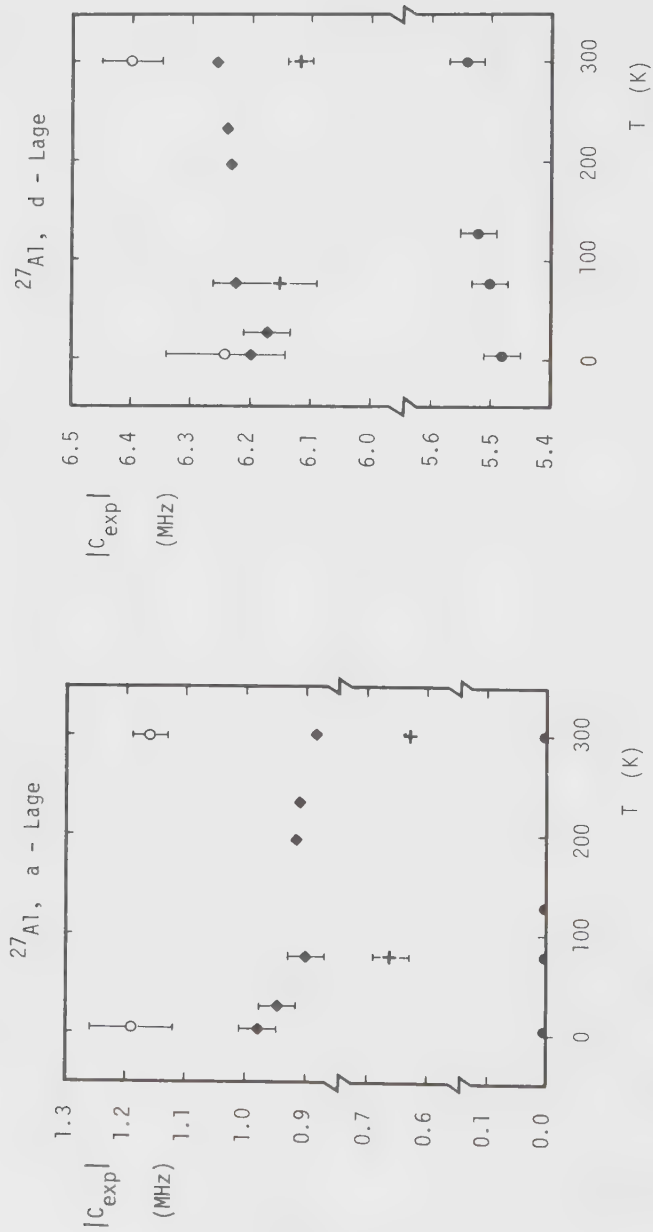
$$|C_{\text{exp}}| = \left| \frac{e Q V_{zz}(\text{exp})}{h} \right| ,$$

† T = 290 K

* T = 315 K

** $|\delta C_4| < \Delta C$

▽ diese Arbeit



Figur 4-3: Die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten in verschiedenen Al-Granaten

○ LuAlG (diese Arbeit), ♦ TmAlG /11/, + YAlG /26/, /29/, ● GdAlG (diese Arbeit)

4.2. Einfluss der paramagnetischen Ionen

4.2.1. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Konstanten k und k_0

Wie in Kapitel 2.3. gezeigt wurde, lassen sich im Rahmen der Molekularfeldtheorie in Hochtemperaturnäherung k und k_0 folgendermassen ausdrücken:

$$k = \frac{A_c}{a^3} \cdot \frac{p^2 \mu_B^2}{3 k_B} \cdot \frac{1}{T + \Theta} , \quad (4-6)$$

$$k_0 = \frac{8 \pi}{3} \cdot D \cdot \frac{2 S (S + 1) \mu_B^2}{3 k_B} \cdot \frac{1}{T + \Theta} . \quad (4-7)$$

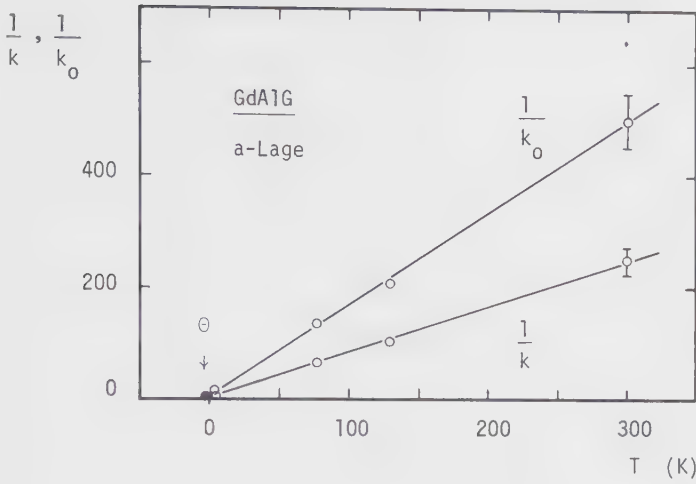
Aus der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Messproben ^{*}/ wurden sowohl die paramagnetischen wie auch die antiferromagnetischen Neel-Temperaturen Θ und T_N bestimmt (Tabelle 4-7). Ihre Werte stimmen gut mit den Literaturangaben überein.

Figur 4-4 zeigt die Temperaturabhängigkeit von $1/k$ und $1/k_0$ der gemessenen Granate. Es wurden ebenfalls die Messungen am FeAlSi-Granat berücksichtigt / 5/, /30/. Die Geraden wurden unter Benützung der experimentell bestimmten Neel-Temperaturen Θ /41/ mittels linearer Regression durchgelegt. Innerhalb der Messgenauigkeit liegen die Messpunkte auf den Geraden, d. h. für die hier besprochenen Granate gilt das Curie-Weiss-Gesetz.

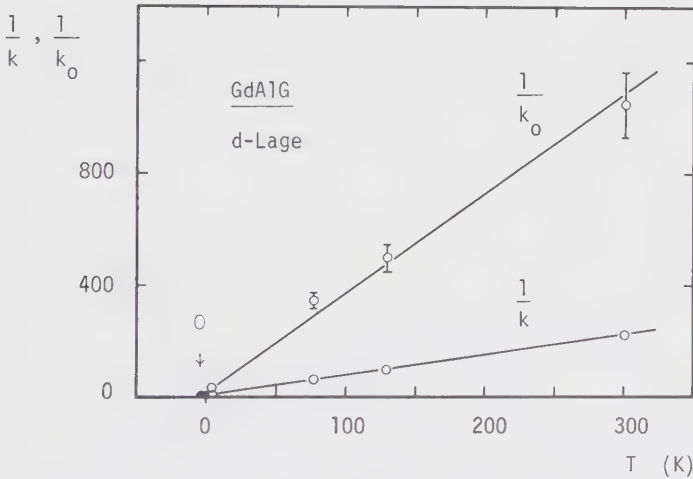
^{*}/ Die Suszeptibilitätsmessungen wurden freundlicherweise vom Laboratorium für Festkörperphysik der ETH-Zürich durchgeführt /41/.

Tabelle 4-7: Die antiferromagnetischen und die paramagnetischen Neel-Temperaturen T_N und Θ von GdAlG, GdGaG, MnAlSiG und FeAlSiG

Granat	Suszeptibilitätsmessungen der Proben /41/		Literaturwerte			
	T_N (K)	Θ (K)	T_N (K)	Referenz	Θ (K)	Referenz
GdAlG	< 2.5	$- 3 \pm 1$	0.35	/43/	- 3	/42/
GdGaG					- 2.3	/42/
MnAlSiG	5.2 ± 0.5	$- 15 \pm 2$	7.5	/44/		
FeAlSiG	7.5 ± 0.5	$- 21 \pm 1$				



Figur 4-4a



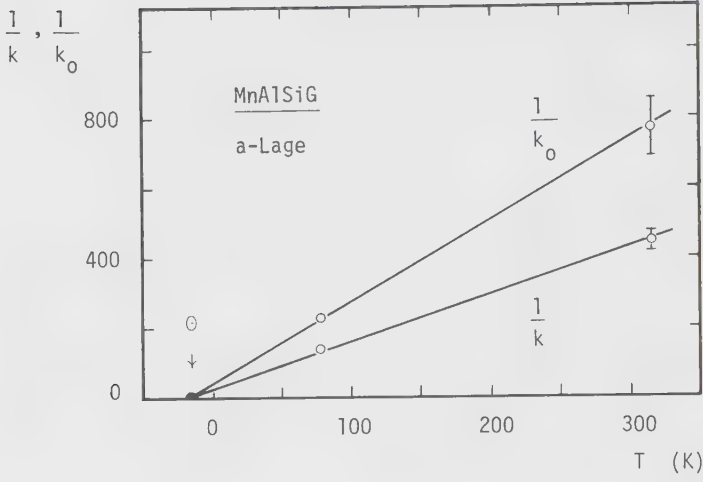
Figur 4-4b

Figur 4-4: Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Konstanten k und k_0 im GdAlG (Figuren 4-4a, 4-4b), im MnAlSiG (Figuren 4-4c, 4-4d) und im FeAlSiG (Figuren 4-4e, 4-4f)

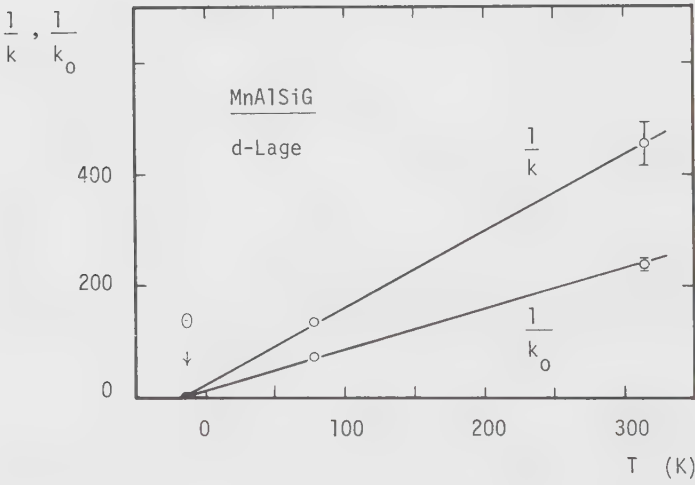
Kreise: Messwerte

Punkte: paramagnetische Neel-Temperatur θ der Proben [41/

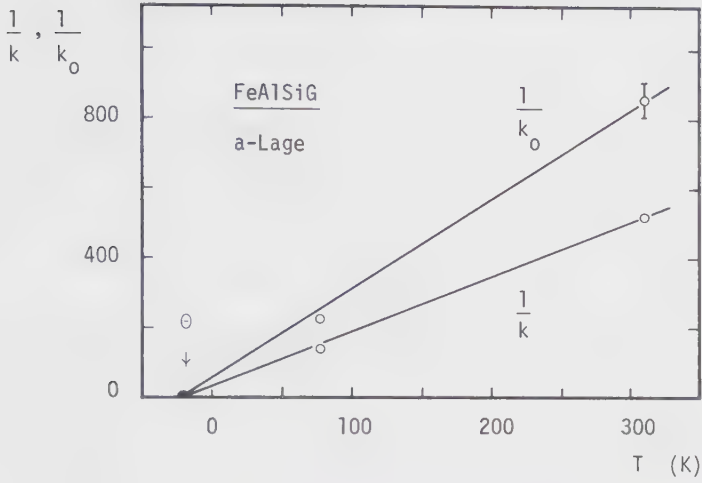
Geraden: mittels linearer Regression berechnet



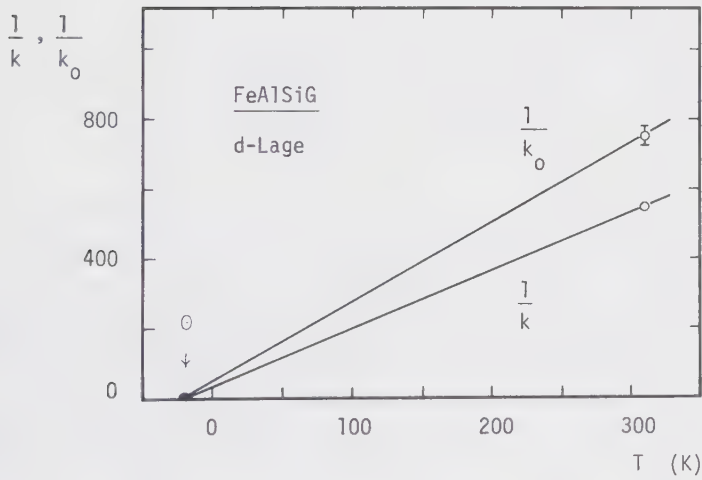
Figur 4-4c



Figur 4-4d



Figur 4-4e



Figur 4-4f

Für den FeAlSiG (Almandin) wurden die Messwerte aus / 5/ benützt.

4.2.2. Mittelwerte der magnetischen Momente der paramagnetischen Ionen

Aus der Steigung der in Figur 4-4 aufgetragenen Geraden lässt sich nach Gleichung (4-6) die effektive Anzahl p der Bohrschen Magnetonen pro Dipolmoment bestimmen. Die Resultate sind zusammen mit den theoretischen und experimentellen Literaturwerten in Tabelle 4-8 angegeben.

Betrachtet man diese Tabelle, so ist folgendes festzustellen:

1. Mittels NMR werden die magnetischen Momente aus dem lokalen Magnetfeld, das an der a- oder der d-Lage herrscht, bestimmt. Die Ergebnisse aus den beiden Punktlagen stimmen innerhalb der Messgenauigkeit überein. D. h. das Kristallfeld beeinflusst den elektronischen Zustand und damit das magnetische Moment der Ionen nicht wesentlich. Man beachte ferner, dass auch die Gittersummen für die beiden Lagen fast gleich sind (vgl. Tabelle 4-2). Nach Gleichung (4-6) sind deshalb auch die beiden k -Werte - wie in Kapitel 3.2. schon festgestellt wurde - innerhalb der Messgenauigkeit gleich.
2. Auch an den gleichen Proben durchgeführte Suszeptibilitätsmessungen /41/ führen innerhalb der Messgenauigkeit zu den gleichen Resultaten wie die NMR-Untersuchungen.
3. Die Uebereinstimmung der aus der Suszeptibilität bestimmten Momente mit denen, welche mit NMR bestimmt wurden, zeigt, dass offenbar die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Molekularfeldtheorie erfüllt sind. D. h. die Ausdehnung der magnetischen Dipolmomente ist viel kleiner als der Abstand vom Dipolmoment zum NMR-Kern, die magnetischen Momente sind lokalisiert und frei drehbar, ferner ist die Lebensdauer der Zeemanzustände der magnetischen Ionen kürzer als die reziproke NMR-Linienbreite, und schliesslich ist auch $k_B T \gg \mu_B H_{\text{lok}}$, d. h. die Hochtemperaturnäherung ist erfüllt.
4. Der Bahndrehimpuls von Gd^{3+} und Mn^{2+} ist auch in den hier betrachteten Granaten gelöscht, in Uebereinstimmung mit den Befunden in anderen Substanzen /17/, /18/.
5. Das Fe^{2+} Ion, welches im Almandin, FeAlSiG , auf Dodekaederplätzen sitzt, hat einen teilweise gelöschten Bahndrehimpuls, wiederum wie in anderen Substanzen /17/, /18/.

Tabelle 4-8: Die effektive Anzahl der Bohrschen Magnetonen pro Dipolmoment

ION	LITERATURWERTE		/17/ experimentell bestimmt	GRANAT	SUSCEPTIBILITÄTSMESSUNGEN /41/	NMR - MESSUNGEN		
	theoretisch berechnet freies Ion $p = g \sqrt{J(J+1)}$	Bahn-Drehimpuls gelöscht $p = g \sqrt{S(S+1)}$				p	Lage	Kern
Gd^{3+}	7.94	7.94	8.0	GdAlG	7.83	7.89 ± 0.14	a	Al
						8.18 ± 0.16	d	Al
				GdGaG **		8.05 ± 0.19	a	Ga
						8.13 ± 0.20	d	Ga
Mn^{2+}	5.92	5.92	5.9	MnAlSiG	5.6	5.77 ± 0.14	a	Al
						5.63 ± 0.11	d	Si
Fe^{2+}	6.70	4.90	5.4	FeAlSiG	5.0	5.30 ± 0.08 †	a	Al
						5.08 ± 0.02 †	d	Si

* p sind Mittelwerte aus verschiedenen Kristallen.

** Für GdGaG, bei welchem k nur bei Zimmertemperatur gemessen wurde und keine Suszeptibilitätsmessung der Probe vorliegt, wurde $0 = -2.3 \text{ K} / 42/$ gesetzt.

† Die Messwerte für FeAlSiG wurden aus / 5/ entnommen.

4.2.3. Spindichte der polarisierten Elektronen am Kernort

Aus der Temperaturabhängigkeit von k_0 (Gl. (4-7), Figur 4-4) wurden die Spindichten D an den a- und den d-Lagen bestimmt. Da für GdGaG nur Messungen bei Zimmertemperatur vorliegen, wurde mit dem Literaturwert $\Theta = -2.3 \text{ K} / 42 /$ gerechnet. Es wurde $p = g \sqrt{S(S+1)}$ gesetzt, d. h. es wurde angenommen, dass der Bahndrehimpuls vollständig gelöscht ist. Wie aus Tabelle 4-8 ersichtlich, wurde diese Annahme für Gd^{3+} und Mn^{2+} experimentell bestätigt und auch für Fe^{2+} ist sie eine gute Näherung.

Tabelle 4-9: Die Spindichte D der polarisierten Elektronen am Kernort

Granat	Lage	Kern	$D \text{ (} 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{)}$
GdAlG	a	Al	5.5 ± 0.2
	d	Al	2.6 ± 0.3
GdGaC	a	Ga	22.0 ± 1.5
	d	Ga	11.4 ± 1.7
MnAlSiG	a	Al	7.0 ± 0.3
	d	Si	22.4 ± 0.9
FeAlSiG	a	Al	9.3 ± 0.6 †
	d	Si	10.6 ± 0.4 †

† Die Messwerte wurden aus / 5/ entnommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- / 1/ Brun E., Hafner S., Z. Kristallogr. 117, 37 und 63 (1962)
- / 2/ Hundt E., Dissertation, Universität Zürich, 1972
- / 3/ Staehli J. L., Brinkmann D., Z. Kristallogr. 140, 360 und 374 (1974)
- / 4/ Staehli J. L., Dissertation, Universität Zürich, 1973
- / 5/ Kaeser L., Diplomarbeit, Physik-Institut der Universität Zürich, 1972
- / 6/ Hafner S., Raymond M., J. Chem. Phys. 49, 3570 (1968)
- / 7/ Wang F. F. Y., Physical and Chemical Property of Garnets; Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 2, Academic Press, 1973
- / 8/ International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I, 345, Kynoch Press, 1952
- / 9/ Novak G. A., Gibbs G. V., Amer. Miner. 56, 791 (1971)
- /10/ Euler F., Bruce J., Acta Cryst. 19, 971 (1965)
- /11/ Schmidt V. H., Jones E. D., Phys. Rev. B1, 1978 (1970)
- /12/ Tsang T., Ghose S., Phys. Status Solidi (b), 48, 117 (1971)
- /13/ Edmonds D. T., Lindop A. J., J. Appl. Phys. 39, 1008 (1968)
- /14/ Dukhovskaja E. L., Saksonov Yu. G., Titova A. G., Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 9, 809 (1973)
- /15/ Belt R. F., Litton Precision Products, Morris Plains, private Mitteilung, 1981
- /16/ Abragam A., The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, Clarendon Press, 1970
- /17/ Kittel C., Introduction to Solid State Physics, fünfte Ausgabe, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976
- /18/ Morrish A. H., The Physical Principles of Magnetism, John Wiley & Sons, Inc., 1965
- /19/ Varian Associates: "NMR-Table", Fifth Edition, USA 1965
- /20/ Volkoff G. M., Can. J. Phys. 31, 820 (1953)
- /21/ Gubser R. A., ETH-Zürich, Institut für Kristallographie und Petrographie, private Mitteilung, 1976
- /22/ Litton Precision Products, Gubelstr. 28, 8050 Zürich

- /23/ Valentin R., Technische Hochschule Darmstadt, Experimentalphysik II, private Mitteilung, 1972
- /24/ Zubkovska E., Brinkmann D., Solid State Commun. 14, 373 (1974)
- /25/ Ghose S., private Mitteilung
- /26/ Brog K. C., Jones W. H., Verber C. M., Phys. Lett. 20, 258 (1966)
- /27/ Derighetti B., Zubkovska E., Brun E., J. Magn. Resonance 6, 426 (1972)
- /28/ Valentin R., Phys. Stat. Sol. (b) 59, 101 (1973)
- /29/ Tancrell R. H., Techn. Rep. No 572, Harvard University, Cambridge (Mass.), 1968
- /30/ Brinkmann D., Kaeser L., Solid State Commun. 11, 1519 (1972)
- /31/ Derighetti B., Ghose S., Phys. Lett. 28A, 523 (1969)
- /32/ Burns G., Wikner E. G., Phys. Rev. 121, 155 (1961)
- /33/ Cohen M. H., Reif F., Solid State Physics, 5, 321 (1957)
- /34/ Das T. P., Bernsohn R., Phys. Rev. 102, 733 (1956)
- /35/ Das Rechenprogramm wurde uns freundlicherweise von S. Hafner überlassen, siehe auch / 6/
- /36/ Burns G., Phys. Rev. 124, 524 (1961)
- /37/ Amthauer G., Annersten H., Hafner S. S., Z. Kristallogr. 143, 14 (1976)
- /38/ Born L., Zemann J., Contrib. Mineral. Petrology 10, 2 (1964)
- /39/ Skinner B. J., Amer. Miner. 41, 428 (1956)
- /40/ Geller S., Espinosa G. P., Crandall P. B., J. Appl. Cryst. 2, 86 (1969)
- /41/ Hulliger F., Laboratorium für Festkörperphysik der ETH-Zürich, private Mitteilung, 1973
- /42/ Wolf W. P., Ball M., Hutchings M. T., Leask M. J. M., Wyatt A. F. G., J. Phys. Soc. Japan, Suppl. B-1, 17, 443 (1962)
- /43/ Cook A. H., Thorp T. L., Wells M. R., Proc. Phys. Soc. 92, 400 (1967)
- /44/ Prandl W., Z. Kristallogr. 134, 333 und 344 (1971)

Verdankungen

An dieser Stelle danke ich allen jenen herzlich, welche in irgend einer Weise diese Arbeit unterstützt oder gefördert haben.

Vor allem schulde ich meinen Dank Herrn Prof. D. Brinkmann für die ausführlichen und anregenden Diskussionen während des Abfassens des Manuskriptes und Herrn Prof. E. Brun für die wertvollen Ratschläge während der Messungen. Mein Dank richtet sich ferner an die Herren Prof. K. A. Müller und Dr. P. Meier für lehrreiche Anregungen, den Herren Dr. B. Derighetti, L. Kaeser und Dr. J. L. Staehli für ihre kollegiale und tatkräftige Hilfe während der Messungen, Auswertungen und numerischen Berechnungen. Bei den Mitarbeitern des Institutes für Kristallographie und Petrographie (ETH) möchte ich mich bedanken für das Zurverfügungstellen der Laue-Rückstrahl-Apparatur, Herrn E. Schärli für seine Zuvorkommenheit und die hervorragende Präzisionsarbeit beim Zurechtschleifen der kugelförmigen Proben, bei Herrn R. A. Gubser für die zuverlässige Durchführung der Elektronen-Mikrosonde-Messungen. Dem Schweizerischen Nationalfonds spreche ich für die Anstellung und die gewährte finanzielle Unterstützung meinen Dank aus. Frau Doris Münch bin ich zu herzlichem Dank verpflichtet für die sprachlichen Korrekturen.

Lebenslauf

Name Eugenie Zubkovsky
Bürgerort CSSR
Geburt 11. Mai 1944 in Prag, CSSR

Bildungsgang

1961 Maturität Typus C in Prag
1961-1966 Karls-Universität in Prag, mathem.-phys. Fakultät
1966 Diplom in Experimentalphysik
1966-1968 Assistentin und Doktorandin an der Karls-Universität
1968 Immatrikulation an der Universität Zürich, Philosophische Fakultät II
1969-1976 Assistentin und Doktorandin am Physik-Institut der Universität Zürich
1975 Diplom für das höhere Lehramt

Dissertation entstanden unter der Leitung von Prof. Dr. D. Brinkmann

Stellung

seit 1977 Physikerin in der Gruppe Nukleartechnik, Kernkraftwerk Beznau, NOK

Besuchte Vorlesungen und Uebungen bei folgenden Dozenten:

D. Brinkmann, E. Brun, F. Gimmi, W. Heitler, W. Kündig, V. Meyer,
K. A. Müller, G. Scharf, T. Schneider, H. H. Staub, A. Thellung,
K. Widmer, O. Woodtli

